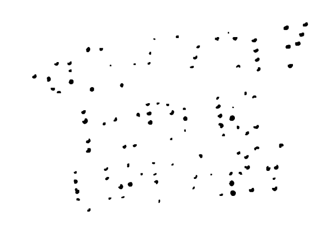
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1859.



PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

11646

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LVI.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1859.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA

DILATABILITÉ DES LIQUIDES VOLATILS,

PAR M. CH. DRION,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé, Professeur de Physique au Lycée impérial de Versailles.

INTRODUCTION.

La détermination des changements de volume qu'éprouvent les liquides sous l'influence de la chaleur, a exercé, à diverses époques, la sagacité des physiciens. On possède aujourd'hui des données numériques précises sur la dilatabilité de la plupart de ces corps ; elles sont le fruit de longues et minutieuses séries d'expériences. Et cependant, malgré les efforts des plus habiles observateurs, malgré les perfectionnements continuels apportés aux méthodes d'investigation, il faut reconnaître que, dans l'état actuel de la science, le problème, posé dans toute sa généralité, est loin d'être résolu. La loi physique qui lie le volume d'un liquide à sa température nous échappe complétement, et nous en sommes réduits, dans chaque cas particulier, à la remplacer par une relation empirique, applicable entre certaines limites de température, mais qui ne peut, en aucune façon,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA

DILATABILITÉ DES LIQUIDES VOLATILS,

PAR M. CH. DRION,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé, Professeur de Physique au Lycée impérial de Versailles.

INTRODUCTION.

La détermination des changements de volume qu'éprouvent les liquides sous l'influence de la chaleur, a exercé, à diverses époques, la sagacité des physiciens. On possède aujourd'hui des données numériques précises sur la dilatabilité de la plupart de ces corps ; elles sont le fruit de longues et minutieuses séries d'expériences. Et cependant, malgré les efforts des plus habiles observateurs, malgré les perfectionnements continuels apportés aux méthodes d'investigation, il faut reconnaître que, dans l'état actuel de la science, le problème, posé dans toute sa généralité, est loin d'être résolu. La loi physique qui lie le volume d'un liquide à sa température nous échappe complétement, et nous en sommes réduits, dans chaque cas particulier, à la remplacer par une relation empirique, applicable entre certaines limites de température, mais qui ne peut, en aucune façon,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA

DILATABILITÉ DES LIQUIDES VOLATILS,

PAR M. CH. DRION,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé, Professeur de Physique au Lycée impérial de Versailles.

INTRODUCTION.

La détermination des changements de volume qu'éprouvent les liquides sous l'influence de la chaleur, a exercé, à diverses époques, la sagacité des physiciens. On possède aujourd'hui des données numériques précises sur la dilatabilité de la plupart de ces corps ; elles sont le fruit de longues et minutieuses séries d'expériences. Et cependant, malgré les efforts des plus habiles observateurs, malgré les perfectionnements continuels apportés aux méthodes d'investigation, il faut reconnaître que, dans l'état actuel de la science, le problème, posé dans toute sa généralité, est loin d'être résolu. La loi physique qui lie le volume d'un liquide à sa température nous échappe complétement, et nous en sommes réduits, dans chaque cas particulier, à la remplacer par une relation empirique, applicable entre certaines limites de température, mais qui ne peut, en aucune façon,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LA

DILATABILITÉ DES LIQUIDES VOLATILS,

PAR M. CH. DRION,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé, Professeur de Physique au Lycée impérial de Versailles.

INTRODUCTION.

La détermination des changements de volume qu'éprouvent les liquides sous l'influence de la chaleur, a exercé, à diverses époques, la sagacité des physiciens. On possède aujourd'hui des données numériques précises sur la dilatabilité de la plupart de ces corps; elles sont le fruit de longues et minutieuses séries d'expériences. Et cependant, malgré les efforts des plus habiles observateurs, malgré les perfectionnements continuels apportés aux méthodes d'investigation, il faut reconnaître que, dans l'état actuel de la science, le problème, posé dans toute sa généralité, est loin d'être résolu. La loi physique qui lie le volume d'un liquide à sa température nous échappe complétement, et nous en sommes réduits, dans chaque cas particulier, à la remplacer par une relation empirique, applicable entre certaines limites de température, mais qui ne peut, en aucune façon,

nous faire prévoir les phénomènes qu'on observerait en dehors de ces limites.

Les liquides suivent, en général, dans leurs dilatations, des lois différentes, et ces lois paraissent être très-compliquées. Pour chaque liquide, la variation de volume est une fonction très-complexe de la variation de température ; et l'on conçoit aisément qu'il en doive être ainsi, puisque rien ne prouve que les degrés du thermomètre à air, que l'on est convenu de prendre pour thermomètre normal, correspondent à des accroissements égaux de chaleur. Toutefois, si l'on détermine expérimentalement les coefficients qui définissent la dilatabilité des divers liquides aux différents points de l'échelle thermométrique, et si l'on compare entre eux les nombres qui se rapportent au même liquide, on ne peut manquer de remarquer, dès le premier coup d'œil, la rapide augmentation qu'ils éprouvent à mesure que la température s'élève. Les travaux de M. Is. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tomes V, XV, XIX, XX, XXI, XXXI, XXXIII), exécutés sur un très-grand nombre de liquides, ne laissent aucun doute sur la généralité de cette observation.

Très-peu d'expériences ont été faites dans le but de mesurer la dilatation des liquides volatils à des températures supérieures à leurs points d'ébullition respectifs. On doit cependant à Thilorier l'observation d'un fait extrêmement curieux, relatif à la dilatabilité de l'acide carbonique amené à l'état liquide. Dans une Note insérée, en 1835, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (tome LX, page 427), cet habile et ingénieux observateur s'exprime en ces termes :

« Ce gaz liquéfié présente le fait *étrange* et *paradoxal* d'un liquide plus dilatable que les gaz eux-mêmes ; de 0 à + 30 degrés centigrades, la quantité dont le volume s'est accru est égale, à peu de chose près, à la moitié du volume que ce liquide présentait à zéro ; en un mot, *sa dilatation est quatre fois plus grande que celle de l'air,* qui de 0 à

$+ 30$ degrés centigrades ne se serait dilaté que de $\frac{30}{267}$, tandis que la dilatation de l'acide carbonique liquide, ramenée à la même échelle, est de $\frac{116}{267}$. »

On le voit, Thilorier considérait le phénomène remarquable qu'il avait découvert comme *étrange* et *paradoxal*; de là sans doute est venue la défiance avec laquelle un grand nombre de chimistes l'ont accepté jusqu'ici. Les faits que nous connaissons nous autorisent, ce me semble, à l'envisager, non plus comme un phénomène particulier et en quelque sorte anormal, mais bien comme étant susceptible de se généraliser pour tous les liquides volatils.

Il résulte, en effet, des expériences de M. Is. Pierre, que la dilatabilité des liquides volatils s'accroît très-rapidement, à mesure qu'on s'approche de leurs points d'ébullition; cet accroissement doit, selon toute probabilité, se manifester d'une manière plus évidente encore au delà de ces températures. Cette supposition paraît être confirmée par une observation de M. Baudrimont sur le liquide produit par la condensation du gaz que l'on retire de l'eau régale en la chauffant à 86 degrés. Suivant ce chimiste, le liquide ainsi obtenu aurait pour coefficient moyen de dilatation 0,0020 entre 0 et $+ 6$ degrés, et 0,0036 entre $+ 6$ et $+ 18$ degrés.

Il me paraissait donc intéressant d'étudier les variations de volume que présentent les divers liquides volatils au-dessus de leurs points d'ébullition. Je rapporterai dans ce travail les résultats d'expériences faites sur trois liquides convenablement choisis, et qui, si je ne me trompe, me permettent de conclure dès à présent qu'à des températures suffisamment élevées, les coefficients de dilatation de tous les liquides volatils atteignent, puis dépassent rapidement la valeur du coefficient de dilatation des gaz.

Mes expériences ont porté sur l'éther chlorhydrique, l'a-

cide hypoazotique et l'acide sulfureux. Ces trois liquides diffèrent autant que possible par leur constitution chimique : le premier est un produit organique ; le second, d'origine minérale, résulte de l'union indirecte de deux corps ayant l'un pour l'autre une faible affinité ; le troisième, enfin, provient de la combinaison directe du soufre avec l'oxygène et résiste à l'action de la chaleur la plus intense sans se décomposer.

La méthode que j'ai suivie est celle des *thermomètres comparés*. Cette méthode, employée pour la première fois par Deluc dans l'étude des dilatations d'un certain nombre de liquides, a été utilisée par M. Despretz dans les recherches qui lui ont permis de fixer d'une manière définitive la température du maximum de densité de l'eau et des dissolutions salines (*Annales de Chimie et de Physique,* 1839, tome LXX, page 5) ; M. Is. Pierre (Mémoires déjà cités) l'a également appliquée à la détermination des dilatabilités d'un très-grand nombre de liquides, dans le but de rechercher s'il n'existerait aucune relation simple entre les coefficients de dilatation de ces corps et quelque autre de leurs propriétés.

En l'absence de données précises sur la compressibilité des liquides volatils qui font l'objet de mes expériences, et sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent aux diverses températures, j'ai dû renoncer, quant à présent du moins, à chercher leurs dilatations absolues. Je me bornerai donc à faire connaître leurs dilatations apparentes. Comme ces dernières surpassent, à partir de certaines températures, les dilatations de l'air et des gaz, il en sera de même, à plus forte raison, des dilatations absolues.

Je diviserai ce travail en trois parties.

Dans la première, je décrirai les appareils dont j'ai fait usage et leur mode de construction ; j'indiquerai aussi la marche qui a été suivie dans les observations.

La deuxième partie renfermera la discussion et le calcul des nombres fournis par les expériences.

Dans la troisième, enfin, je présenterai les résultats généraux des observations et les conséquences qui en découlent.

PREMIÈRE PARTIE.

Construction des appareils. — Méthode d'observation.

1. Les liquides dont je me suis proposé d'étudier la dilatation ont été enfermés dans des appareils à déversement ayant à peu près la forme des thermomètres à maxima de M. Walferdin. La tige a été tout d'abord divisée par les méthodes connues, en parties d'égal volume. M. Salleron, qui a bien voulu m'assister dans cette opération délicate, avait mis à ma disposition une excellente machine à diviser, sortie des ateliers de M. Froment. On a soudé ensuite le réservoir inférieur; puis, l'appareil ayant été rempli entièrement de mercure et purgé d'air, on a déterminé par la balance le rapport exact entre la capacité du réservoir et la capacité d'une division de la tige.

Pour atténuer autant que possible dans ce jaugeage l'effet des erreurs de pesée, M. Despretz recommande (Mémoire cité, page 13) d'emplir de mercure un certain nombre de fois le tube tout entier, de noter exactement les longeurs occupées par le liquide, et de peser tout le mercure réuni. L'avantage de cette manière d'opérer est évident lorsqu'on fait usage de tubes très-étroits; au contraire, sur les tubes un peu larges qui m'ont servi, on appréciait aisément à la balance le poids du mercure correspondant à un dixième de division : l'erreur relative dans la pesée se trouvant dès lors très-petite, on pouvait se borner à conduire les opérations de la manière suivante :

Le thermomètre, entièrement plein de mercure, a été plongé dans la glace fondante; on a relevé à distance, à l'aide d'une lunette horizontale, le point où se fixait la colonne liquide. Puis, l'instrument ayant été retiré de la glace, et taré sur la balance avec les précautions nécessaires,

ou en a fait sortir une certaine quantité de mercure et l'on a déterminé, par une nouvelle observation faite à zéro, le nombre n de divisions qu'elle occupait. Reportant l'instrument dans la balance, on a obtenu le poids du mercure expulsé, lequel divisé par n donnait le poids p du liquide correspondant à une seule division. On contrôlait d'ailleurs l'exactitude du nombre ainsi trouvé en pesant directement le mercure enlevé.

Fig. 1.

On remplissait alors une seconde fois le thermomètre, on répétait la même série d'opérations et l'on prenait la moyenne des résultats obtenus.

Enfin on vidait entièrement l'enveloppe; une nouvelle pesée faisait connaître le poids total du mercure; on en retranchait le poids correspondant aux divisions de la tige et l'on avait ainsi le poids P du liquide contenu dans le réservoir à la température de la glace fondante. Le quotient $\frac{P}{p}$ donnait la valeur du rapport cherché.

Cette détermination préliminaire étant effectuée, on a étiré à la lampe, en pointe aussi fine que possible, l'extrémité supérieure de la tige, *fig.* 1; on a donné au bec de déversement ainsi construit une longueur d'au moins 5 à 6 centimètres. Autour de ce bec, on a soudé un réservoir cylindrique ayant un volume à peu près égal à celui du réservoir inférieur, et, par-dessus, une olive devant servir à l'introduction du liquide.

Cette introduction ne présentait d'ailleurs aucune difficulté. L'enveloppe tout entière étant entourée de glace ou d'un mélange réfrigérant, on versait le liquide dans l'olive qu'on fermait aussitôt après au chalumeau. On

soulevait ensuite l'appareil de manière à ne laisser que le réservoir inférieur dans la glace; le liquide volatil distillait lentement de l'espace le plus chaud vers l'espace le plus froid, et dès qu'une goutte s'était rassemblée dans ce dernier, on la réduisait en vapeur afin de faire passer tout l'air dans l'olive. La distillation devenait alors beaucoup plus rapide et le réservoir se trouvait bientôt entièrement rempli. Refroidissant de nouveau tout l'appareil, on ouvrait l'olive, on retirait le liquide en excès, ne laissant dans le réservoir supérieur que la quantité nécessaire pour produire l'amorcement; on fondait enfin le verre au-dessous de l'olive et l'on fermait le thermomètre, *fig.* 2.

Fig. 2.

Avant de commencer une série d'expériences il fallait toujours amorcer l'appareil, c'est-à-dire emplir de liquide le réservoir inférieur et la tige. Cette opération se faisait en quelques minutes; il suffisait pour cela de renverser le thermomètre et de plonger, dans cette position, le réservoir de déversement dans un vase contenant de l'eau tiède. Le liquide rassemblé à l'orifice du bec et pressé plus fortement de bas en haut que de haut en bas, s'élevait rapidement et venait occuper la place de la vapeur la moins élastique.

2. Je dirai quelques mots seulement de la préparation des liquides. Pour l'éther chlorhydrique et l'acide sulfureux anhydre j'ai suivi exactement les indications données par M. Is. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XV et tome XXI). Le premier de ces liquides bouillait à + 11 degrés, le second à — 8 degrés. J'ai trouvé, pour la densité de l'éther chlorhydrique à zéro, la valeur 0,922 identique à celle que lui assigne M. Is. Pierre.

L'acide hypoazotique a été préparé par la distillation de

l'azotate de plomb; toutes les précautions ont été prises pour dessécher le sel ainsi que la cornue et le tube condenseur. On a eu soin de rejeter les premiers produits et de distiller une seconde fois la portion du liquide destinée aux expériences, afin de la débarrasser des matières solides mécaniquement entraînées.

3. Les températures étaient observées sur un thermomètre à mercure métastatique ayant 50 degrés de course environ. La tige de ce thermomètre avait été divisée avec le plus grand soin en parties d'égale capacité; chacune de ses divisions équivalant à peu près à un cinquième de degré, on pouvait répondre aisément du dixième dans l'évaluation de la température. L'instrument a été réglé de manière à servir d'abord entre zéro et 50 degrés, puis entre 50 et 100, enfin entre 100 et 150. Pour convertir ses indications en degrés centigrades, on déterminait deux points fixes dont l'un répondait à la fusion de la glace ou à l'ébullition de l'eau, tandis que l'autre était obtenu par comparaison avec un thermomètre centigrade. On dressait ensuite la table de réduction.

4. Le thermomètre à mercure, ainsi que l'appareil contenant le liquide volatil, étaient fixés l'un à côté de l'autre dans l'axe d'une cloche renversée de 3 à 4 litres de capacité, renfermant de l'eau ou une dissolution concentrée et limpide de chlorure de calcium. La cloche était suspendue dans une enveloppe en tôle placée sur un fourneau à gaz muni de son robinet; une calotte en toile métallique la préservait du contact direct de la flamme. Deux fenêtres opposées, fermées par des lames en mica bien transparentes, permettaient d'observer à distance, à l'aide de deux lunettes horizontales, la marche des thermomètres. Au moyen d'un agitateur circulaire convenablement disposé, on maintenait la température du bain uniforme dans toutes ses parties.

L'emploi du gaz d'éclairage rend extrêmement facile la

production d'un maximum ou d'un minimum de température longtemps stationnaire ; on parvient même, avec un peu d'habitude, à obtenir ce maximum ou ce minimum à tel point précis que l'on veut de l'échelle thermométrique. Toutefois, comme le liquide volatil sur lequel on opère est beaucoup moins conducteur que le mercure du thermomètre normal, et qu'ainsi l'on pouvait craindre que sa température fût en retard sur celle du mercure, on devait, avant de lire les indications des instruments, maintenir la température aussi exactement que possible stationnaire pendant plusieurs minutes de suite. On la faisait osciller, à cet effet, entre une série de maxima et de minima de plus en plus rapprochés. Cette méthode, comme on sait, a été suivie par la plupart des physiciens dans l'étude des dilatations.

Pour les expériences entre zéro et + 30 degrés, j'ai dû renoncer à me servir de l'appareil de chauffage que je viens de faire connaître. La combustion du gaz développe, en effet, une grande quantité de vapeur aqueuse, laquelle se condense sur les parois froides de la cloche et rend impossible la lecture des indications thermométriques. Cet inconvénient n'existait plus au delà de 30 degrés. Je l'ai évité en employant, pour les températures basses, une grande caisse métallique de 50 litres de capacité, contenant de l'eau et munie sur deux faces opposées de glaces de verre parallèles. Les thermomètres y étaient suspendus. On chauffait par la partie inférieure, tout en agitant fortement le liquide. Comme les expériences se faisaient dans une salle assez petite, on pouvait amener la température de celle-ci à peu près au point où l'on voulait faire une observation ; on parvenait ainsi à obtenir des maxima de température rigoureusement stationnaires pendant plus d'un quart d'heure.

Les appareils à déversement me semblaient préférables aux thermomètres ordinaires pour enfermer les liquides vo-

latils dont j'étudiais la dilatation, non-seulement parce qu'ils permettent d'opérer entre des limites de température aussi éloignées qu'on veut sans qu'il soit besoin d'ouvrir le tube pour en expulser une portion du liquide, mais encore parce qu'ils évitent une cause d'erreur assez importante due à la vaporisation d'une partie appréciable du liquide. On sait, en effet, par les expériences de M. Cagniart de Latour, qu'à des températures suffisamment élevées, les liquides très-volatils émettent des vapeurs d'une densité considérable; dans un thermomètre ordinaire, renfermant de l'acide sulfureux par exemple, et dont la course correspondrait à un assez grand nombre de degrés centigrades, la masse liquide diminuerait donc notablement en passant de la limite inférieure de température à la limite supérieure. Au contraire, dans un thermomètre métastatique, n'ayant qu'une dizaine de degrés de course environ, si le bec de déversement a une longueur suffisante et un diamètre assez petit, on peut admettre comme évident que la portion de liquide renfermée dans le réservoir supérieur fournit seule la vapeur nécessaire à la saturation de cet espace; le liquide de la tige n'émettra par suite, entre deux observations consécutives, que la vapeur nécessaire pour achever de saturer les divisions supérieures, dont le nombre diminue à mesure que le ménisque terminal s'élève. On remarquera du reste que si, dans l'intervalle de deux lectures, quelques traces du liquide thermométrique venaient à se vaporiser, cette cause d'erreur ne pourrait que rendre trop faibles les nombres obtenus et n'infirmerait en rien les conclusions générales des expériences.

De même, pour l'évaluation des températures, l'emploi d'un thermomètre à mercure métastatique est à peu près indispensable. Il importe, en effet, que la sensibilité de l'appareil destiné à cette évaluation soit du même ordre que celle du thermomètre qui renferme le liquide soumis à l'expérience; en d'autres termes, toutes les fois que l'extré-

mité de la colonne se déplace dans l'un des appareils, elle doit se déplacer aussi dans l'autre. Si cette condition n'était pas remplie, on ne saurait déterminer avec précision le volume du liquide volatil correspondant à une température donnée. Le thermomètre métastatique permet, comme on sait, d'atteindre un grand degré de sensibilité sans augmenter outre mesure la longueur de la tige.

5. Voici maintenant la marche qui a été suivie dans les observations.

L'appareil thermométrique renfermant le liquide sur lequel on veut opérer, a été d'abord amorcé à une température de 15 degrés environ; le réservoir inférieur et la tige étant complétement remplis de liquide à cette température, on a enveloppé tout l'instrument de neige ou de glace fondante en le maintenant dans une position horizontale. Le liquide se contractant par l'abaissement de température, l'extrémité de la colonne rétrogradait dans le tube et venait enfin se fixer dans le voisinage du réservoir. On déterminait exactement sa position en écartant un peu la neige à l'entour du ménisque. Puis on retirait l'appareil et on le plongeait verticalement dans la cuve pleine d'eau; le liquide s'élevait dans le tube et arrivait à la partie supérieure de la graduation; on rendait alors la température du bain stationnaire vers 13 ou 14 degrés. On relevait la position du ménisque au moyen de l'une des lunettes, tandis qu'avec l'autre on observait le thermomètre à mercure.

Comme le volume du réservoir était exactement connu en divisions de la tige, on pouvait déduire des deux lectures précédentes le rapport entre le volume apparent de la masse liquide à la température t de la deuxième observation et le volume de cette même masse à zéro.

On faisait ensuite déverser une portion du liquide, en plongeant le thermomètre dans un bain dont la température surpassait t d'une quinzaine de degrés environ: l'instru-

ment, remis en place, se trouvait ainsi tout préparé à servir dans un nouvel intervalle de températures. Il était facile de ramener l'eau de la cuve à t degrés, sinon rigoureusement, du moins à quelques centièmes de degré près : l'extrémité de la colonne liquide s'arrêtait alors à la partie inférieure de la tige ; on notait sa position exacte, puis on échauffait l'eau de manière à ramener le ménisque vers la région supérieure ; on rendait la température stationnaire et l'on faisait une deuxième lecture. De ce nouveau couple d'observations, on pouvait déduire le rapport entre les volumes apparents d'une même masse liquide aux températures t et t' données par le thermomètre normal.

Faisant encore déverser une quantité convenable de liquide, on passait de la température t' à une température plus élevée t'', et ainsi de suite ; chaque couple d'observations permettait de calculer le rapport entre les volumes apparents d'une même masse liquide à la température du point d'arrivée et à celle du point de départ.

Au delà de 30 degrés, on chauffait les thermomètres dans la cloche renversée précédemment décrite ; les amorcements successifs étaient alors très-faciles à opérer sans déplacer les instruments : en effet, après avoir fait la deuxième lecture d'un couple d'observations, il suffisait d'échauffer le bain d'un certain nombre de degrés pour faire déverser la quantité convenable de liquide ; retirant alors un peu d'eau chaude à l'aide d'une pipette et la remplaçant par de l'eau froide, on rétablissait la température qu'on avait au moment de la dernière lecture, tandis que le sommet de la colonne liquide redescendait à la partie inférieure de la graduation.

6. La détermination du déplacement du zéro dans mes thermomètres à liquides aurait présenté de grandes difficultés ; mais, eu égard à l'énorme dilatabilité de ces liquides, il importait peu d'en tenir compte. L'erreur commise en le négligeant ne porterait, en effet, que sur le cinquième

chiffre significatif des coefficients de dilatation, chiffre dont on ne saurait d'ailleurs garantir l'exactitude.

Pour le thermomètre à mercure, au contraire, cette précaution est absolument indispensable.

DEUXIÈME PARTIE.

Discussion et calcul des expériences.

Les résultats numériques fournis par les expériences décrites au chapitre précédent permettent de calculer des formules empiriques qui donnent pour chaque liquide le volume apparent à une température quelconque, en fonction de cette température et du volume initial à zéro. Pour faire saisir la marche des opérations et donner une idée du degré de précision qu'elles comportent, je développerai en particulier le calcul des expériences relatives à l'un des liquides étudiés, à l'éther chlorhydrique par exemple.

1. Le volume du réservoir thermométrique jusqu'au zéro de la graduation équivalait à 6766,5 fois le volume d'une division de la tige.

Quatre couples d'expériences ont été exécutés en prenant pour point de départ la température de zéro, et pour points d'arrivée les températures respectives de

$$12^\circ,50 \qquad 12^\circ,50 \qquad 12^\circ,57 \qquad 12^\circ,70.$$

En prenant pour unité le volume initial du liquide à zéro, on déduisait immédiatement des observations les nombres suivants :

Volume apparent à	12°,50	=	1,01936,
»	12°,50	=	1,01937,
»	12°,57	=	1,01947,
»	12°,70	=	1,01967.

Ces résultats ont été représentés graphiquement de la

manière suivante. Sur une feuille de papier divisée aussi régulièrement que possible, on a pris des abscisses proportionnelles aux températures comptées à partir de zéro, et des ordonnées proportionnelles aux accroissements de volume correspondants. Le millimètre répondait, sur l'axe des abscisses, au dixième de degré, et sur l'axe des ordonnées à un accroissement de volume de 0,0005. Les quatre points obtenus se sont trouvés exactement situés sur une même droite passant par l'origine; on pouvait donc considérer, sans erreur appréciable, les accroissements de volume entre zéro et 12°,70 comme proportionnels aux températures, et ramener par de simples proportions les volumes précédents à une même température, celle de 12°,60 par exemple, qui est la moyenne entre les deux extrêmes 12°,50 et 12°,70. On avait ainsi les nombres suivants :

Volume apparent à 12°,60	=	1,019515,
» »	=	1,019525,
» »	=	1,019516,
» »	=	1,019515,

nombres dont la moyenne est 1,01952. Le résultat peut être regardé comme exact, à moins d'une unité du cinquième ordre décimal près, ou comme affecté d'une erreur relative inférieure à 1 cent-millième.

Venaient ensuite quatre couples d'observations dont les points de départ étaient

12°,70   12°,60   12°,62   12°,62,

et les points d'arrivée

26°,50   26°,40   26°,35   26°,30.

Pour le premier, on calculait d'abord le volume à 12°,70 au moyen du volume connu à 12°,60; on en déduisait le volume à 26°,50, en multipliant par le rapport des nombres de divisions occupées par le liquide à 26°,50 et à

12°, 60. L'erreur relative sur la valeur de ce rapport peut, comme précédemment, être évaluée à 0,00001 au plus; donc, en mettant les choses au pire, on pouvait regarder le volume à 26°,50 comme connu à moins de 0,00002 de sa valeur. On déterminait, avec un semblable degré d'approximation, les volumes à 26°, 40, 26°,35, 26°,30, pour les trois autres couples d'observations.

Les quatre résultats obtenus ont été portés sur la feuille divisée; ils ont fourni quatre points situés sensiblement au-dessus de la droite passant par l'origine et par l'extrémité de l'ordonnée de 12°,60. On ne pouvait donc plus admettre, jusqu'à 26°,50, la proportionnalité entre les températures et les accroissements de volume correspondants. Mais une interpolation très-simple permettait encore de ramener à une même température de 26°,40 les nombres obtenus au voisinage de cette dernière. On calculait quatre arcs de parabole passant tous quatre par l'origine et par le point correspondant à 12°,60, puis, chacun séparément, par les quatre points déterminés en dernier lieu. Les équations obtenues servaient à calculer les quatre valeurs de l'ordonnée correspondant à 26°,40; celles-ci, augmentées d'une unité, donnaient pour le volume apparent à cette température :

Volume apparent à 26°,40	=	1,042853,
» »	=	1,042847,
» »	=	1,042857,
» »	=	1,042850,

nombres dont la moyenne est 1,04285.

On avait ainsi trois points de la courbe, savoir : l'origine A et les extrémités B et C des ordonnées correspondant à 12°,60 et à 26°,40.

On passait ensuite à la série suivante d'observations, lesquelles partaient du voisinage de 26°,40 et conduisaient au voisinage de 35 degrés. Un arc de parabole passant par des

points A, B et C servait à calculer les volumes aux points de départ, d'où l'on déduisait, comme précédemment, les valeurs aux points d'arrivée. On les ramenait à la même température de 35 degrés par interpolation, à l'aide d'arcs paraboliques passant par les points B et C et par les points déterminés en dernier lieu. La moyenne des résultats faisait connaître le volume apparent à 35 degrés, savoir :

Volume apparent à 35° = 1,05856,

avec une approximation qu'on pouvait évaluer, en supposant toutes les erreurs accumulées, à 0,00003 de sa valeur. On portait ce résultat sur la feuille divisée, et l'on avait un quatrième point D de la courbe.

Ces explications suffiront, je pense, pour faire saisir clairement la marche des calculs. Chaque nouvelle série d'expériences fournit, comme on voit, un nouveau volume apparent, un nouveau point de la courbe. Chaque volume se déduit de celui qui le précède, en multipliant celui-ci par le rapport des nombres de divisions occupées par le liquide au point d'arrivée et au point de départ, rapport qu'on peut regarder comme affecté d'une erreur relative qui ne dépasse pas 0,00001. Le dixième volume calculé ne sera donc pas en erreur de plus de 0,0001 de sa valeur; encore cette évaluation suppose-t-elle que toutes les erreurs commises soient de même sens, et qu'elles s'ajoutent constamment. On pourra donc admettre sans crainte que, pour le treizième et dernier volume calculé dans la série totale, l'erreur relative ne s'élève pas à 0,0001, et regarder, avec un grand degré de probabilité, le quatrième chiffre décimal comme étant encore exact.

Pour les expériences faites au-dessus de 35 degrés, la masse du bain liquide dans lequel plongeaient les thermomètres étant peu considérable, on parvenait souvent, sans de trop longs tâtonnements, à prendre pour point de départ d'une série le point exact d'arrivée de la série précédente.

La longueur des calculs d'interpolation se trouvait ainsi de beaucoup diminuée.

Voici, pour l'éther chlorhydrique, les résultats de ces calculs.

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.	TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.
0°	1,00000	83°	1,16470
12,6	1,01952	93,5	1,19460
26,4	1,04285	103	1,22479
35	1,05856	112	1,25669
45,5	1,07867	120,5	1,29079
59	1,10670	128	1,32489
71,5	1,13536	133	1,35073

2. Au lieu de faire servir immédiatement ces nombres à la recherche d'une formule empirique qui les embrasse tous, j'ai préféré en déduire les volumes correspondant à des températures équidistantes de 10 en 10 degrés. A cet effet, j'ai représenté graphiquement les résultats précédents, à l'échelle indiquée plus haut, et, par les extrémités des ordonnées, j'ai fait passer avec tous les soins possibles une courbe continue. En prenant les ordonnées de cette courbe aux abscisses 10, 20, 30,..., 130, j'avais immédiatement les volumes pour ces températures; la grandeur de l'échelle adoptée permettait, d'ailleurs, une approximation de 0,00005, car le dixième de millimètre, qu'il est facile d'apprécier, répondait à la valeur de cette fraction.

Ces volumes pouvaient être calculés d'une manière très-rapide, au moyen des équations des paraboles précédemment obtenues. Pour déterminer, par exemple, le volume apparent à la température de 40 degrés, on se servait des paraboles passant par les points qui répondent aux abscisses

26,4 35 45,5,

et

35   45,5   59;

elles donnaient deux valeurs dont on prenait la moyenne; celle-ci se trouvait toujours identique, au demi-dix-millième près, avec le volume déduit de la courbe graphique.

On avait ainsi, pour servir aux interpolations définitives, la série des volumes apparents de 10 en 10 degrés, qui forme le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.	TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.
0°	1,00000	70°	1,13176
10	1,01535	80	1,15670
20	1,03176	90	1,18426
30	1,04933	100	1,21490
40	1,06789	110	1,24927
50	1,08771	120	1,28871
60	1,10889	130	1,33540

J'ai essayé d'abord de faire servir tous ces nombres au calcul d'une formule parabolique à trois coefficients,

$$y = 1 + Ax + Bx^2 + Cx^3.$$

J'ai déterminé les paramètres A, B, C par la méthode des moindres carrés, à l'aide des trois équations

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} A\Sigma x^2 + B\Sigma x^3 + C\Sigma x^4 = \Sigma (y - 1) x, \\ A\Sigma x^3 + B\Sigma x^4 + C\Sigma x^5 = \Sigma (y - 1) x^2, \\ A\Sigma x^4 + B\Sigma x^5 + C\Sigma x^6 = \Sigma (y - 1) x^3, \end{array} \right.$$

qui expriment que la somme des carrés des différences

$$y - (1 + Ax + Bx^2 + Cx^3)$$

est un minimum. Ce calcul, eu égard à la simplicité des valeurs de x, est en réalité moins long qu'il ne semblerait devoir l'être au premier abord. Les équations (1) s'établis-

sent rapidement; leur résolution seule a été quelque peu laborieuse. Toutes les opérations étant effectuées, j'ai obtenu la formule parabolique suivante :

$$(\alpha)\quad y = 1 + 0{,}001\,664\,77\,x - 0{,}000\,001\,815\,535\,x^2 + 0{,}000\,000\,067\,318\,58\,x^3.$$

Cette équation, malheureusement, ne s'accorde que très-imparfaitement avec les résultats des expériences; on peut s'en assurer en jetant les yeux sur le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS pris sur la courbe.	VOLUMES APPARENTS déduits de la form. (α).	DIFFÉRENCES.
0°	1,00000	1,00000	0,00000
10	1,01535	1,01653	— 118
20	1,03176	1,03311	— 135
30	1,04933	1,05013	— 80
40	1,06798	1,06799	— 1
50	1,08771	1,08711	+ 60
60	1,10889	1,10789	+ 100
70	1,13176	1,13073	+ 103
80	1,15670	1,15603	+ 67
90	1,18426	1,18420	+ 6
100	1,21490	1,21564	— 74
110	1,24927	1,25076	— 149
120	1,28871	1,28996	— 125
130	1,33540	1,33364	+ 176

On arrive à une représentation plus exacte en employant une relation exponentielle de la forme

$$\log y = Ax + Bx^2 + Cx^3.$$

Les trois paramètres se déterminent dans ce cas par les équations

$$(2)\quad \begin{cases} A\Sigma x^2 + B\Sigma x^3 + C\Sigma x^4 = \Sigma x \log y, \\ A\Sigma x^3 + B\Sigma x^4 + C\Sigma x^5 = \Sigma x^2 \log y, \\ A\Sigma x^4 + B\Sigma x^5 + C\Sigma x^6 = \Sigma x^3 \log y, \end{cases}$$

dont les premiers membres sont identiques avec ceux des équations (1). Une partie des calculs précédemment effectués pouvait donc servir encore à la résolution du nouveau système. On a trouvé :

$$(\beta)\quad \log y = 0{,}000\,696\,3403\,x - 0{,}000\,000\,289\,9485\,x^2 + 0{,}000\,000\,017\,992\,83\,x^3.$$

Les valeurs déduites de cette deuxième formule sont inscrites dans la troisième colonne du tableau ci-dessous ; elles s'accordent beaucoup mieux avec les volumes apparents pris sur la courbe graphique que les ordonnées de la courbe parabolique. Mais la concordance, surtout dans les températures élevées, est encore loin d'être satisfaisante.

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS pris sur la courbe.	VOLUMES APPARENTS déduits de la form. (β).	DIFFÉRENCES.
0°	1,00000	1,00000	0,00000
10	1,01535	1,01613	— 78
20	1,03176	1,03265	— 89
30	1,04933	1,04982	— 49
40	1,06798	1,06793	+ 5
50	1,08771	1,08728	+ 43
60	1,10889	1,10821	+ 68
70	1,13176	1,13108	+ 68
80	1,15670	1,15628	+ 42
90	1,18426	1,18424	+ 2
100	1,21490	1,21542	— 52
110	1,24927	1,25037	— 110
120	1,28871	1,28967	— 96
130	1,33540	1,33400	+ 140

Il me semblait dès lors difficile de trouver une formule unique qui fût capable d'embrasser toute la série des résultats ; j'ai donc cherché à calculer deux équations dont la première représenterait la courbe des volumes entre 0 et 80 degrés, et la seconde entre 80 et 130 degrés.

Les deux équations

$$(\gamma)\quad \begin{cases} \log y = 0{,}000\,652\,267\,x + 0{,}000\,001\,315\,17\,x^2 \\ \qquad + 0{,}000\,000\,004\,9772\,x^3, \\ \log y' = 0{,}001\,159\,426\,x' + 0{,}000\,002\,0443\,x'^2 \\ \qquad + 0{,}000\,000\,066\,57\,x'^3, \end{cases}$$

satisfont aussi bien qu'on peut le désirer à cette double condition. Dans la seconde, les variables x' et y' sont liées à x et y par les relations

$$x' = x - 80,$$
$$y' = y - 0{,}15670.$$

Le tableau suivant montre l'accord entre les volumes déduits des équations (γ) et les volumes pris sur la courbe graphique. Les différences n'atteignent pas 2 unités du 4e ordre décimal; la plus importante correspond à un intervalle de températures de $\frac{1}{15}$ de degré à peine.

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS pris sur la courbe.	VOLUMES APPARENTS déduits des formules (γ).	DIFFÉRENCES.
0°	1,00000	1,00000	0,00000
10	1,01535	1,01545	— 10
20	1,03176	1,03184	— 8
30	1,04933	1,04927	+ 6
40	1,06798	1,06786	+ 12
50	1,08771	1,08774	— 13
60	1,10889	1,10904	— 15
70	1,13176	1,13191	— 15
80	1,15670	1,15670	0
90	1,18426	1,18440	— 14
100	1,21490	1,21483	+ 7
110	1,24927	1,24920	+ 7
120	1,28871	1,28886	— 15
130	1,33540	1,33540	0

Pour l'acide hypoazotique, les expériences n'ayant pas été poussées au delà de 90 degrés, une seule formule exponentielle a suffi pour embrasser avec assez d'exactitude tous les résultats.

Pour l'acide sulfureux, enfin, les calculs ont été conduits comme pour l'éther chlorhydrique. Une première formule exponentielle représente analytiquement la courbe entre 0 et 80 degrés; une deuxième équation de même forme la représente depuis 80 jusqu'à 130 degrés.

3. J'arrive maintenant à la détermination des coefficients de dilatation. Avant d'aborder cette troisième partie du calcul, il me semble nécessaire de préciser le sens de quelques termes.

Pour définir numériquement la dilatabilité d'un liquide dans les diverses parties de l'échelle thermométrique, on détermine soit son *coefficient moyen* de dilatation entre 0 et t degrés, soit son *coefficient réel* à t degrés.

Si V_0 et V sont respectivement les volumes d'une même masse liquide à 0 et à t degrés, le *coefficient moyen* est exprimé par

$$a = \frac{V - V_0}{V_0 t}:$$

il suffit donc, pour en obtenir la valeur, de connaître le rapport des volumes V et V_0.

Réciproquement aussi, quand on connaîtra la valeur du coefficient moyen de 0 à t degrés, il sera facile d'avoir le rapport $\frac{V}{V_0}$; car la relation précédente donne immédiatement

$$V = V_0(1 + at).$$

Le *coefficient réel* est la limite vers laquelle converge à t degrés le quotient des accroissements infiniment petits du volume et de la température. On peut l'évaluer en rap-

portant l'accroissement du volume, soit au volume initial V_0, soit au volume variable V qui correspond à la température de t degrés. On est conduit ainsi à deux expressions analytiques différentes, savoir :

$$(1) \qquad \alpha = \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt},$$

et

$$(2) \qquad \alpha' = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}.$$

M. Regnault adopte la première dans son travail sur la dilatation absolue du mercure (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 327) ; M. Is. Pierre en a fait également usage dans ses recherches sur les dilatations des liquides (Mémoires déjà cités) ; M. Pouillet, au contraire, regarde la seconde comme plus rationnelle (*Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie*, 7e édition, tome Ier, page 220).

Chacune de ces expressions permet de déduire la loi de variation des volumes de celle des coefficients de dilatation ; on tire de la première,

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \int \alpha\, dt,$$

et de la seconde,

$$\log \text{nép} \frac{V}{V_0} = \int \alpha'\, dt.$$

Mais la formule de M. Regnault me paraît avoir sur celle de M. Pouillet l'avantage d'établir une relation plus simple entre le coefficient de dilatation vrai et le volume variable, et de conduire, en ce qui concerne l'air atmosphérique en particulier, à une valeur de ce coefficient qui ne varie pas avec la température. J'ai, en conséquence, calculé dans ce qui suit les coefficients vrais de mes liquides, en partant de la formule de M. Regnault.

Le calcul numérique des coefficients de dilatation moyens ne présente aucune difficulté; comme nous avons supposé, dans ce qui précède, que le volume à zéro était pris pour unité, on a immédiatement

$$a = \frac{V - 1}{t}.$$

Le coefficient vrai de la dilatation apparente à t degrés a pour expression

$$\alpha = \frac{dV}{dt},$$

en supposant toujours $V_0 = 1$. Il s'obtiendra donc en déterminant le coefficient d'inclinaison de la tangente à la courbe des volumes au point dont l'abscisse est t. On pourrait le déduire aisément des formules empiriques précédemment calculées; en effet, le volume apparent du liquide étant lié à la température par une relation de la forme

$$\log V = At + Bt^2 + Ct^3,$$

on a immédiatement

$$\frac{dV}{dt} = V(A + 2Bt + 3Ct^2)M,$$

M étant le module des logarithmes vulgaires.

Mais cette manière d'opérer me semble offrir quelque inconvénients. Une formule empirique, lors même qu'e serait très-exacte, ne peut en définitive que reproduire nombres qui ont servi au calcul de ses coefficients; n'est pas l'expression de la loi physique suivant laq ces nombres varient. Lorsqu'on cherche à lier entr plusieurs résultats par une semblable formule, on es jours certain d'obtenir une approximation suffisan faisant entrer dans la fonction un nombre assez gr coefficients; et cependant la marche de cette fonctio

rait donner une idée tout à fait inexacte de la marche du phénomène physique. Un exemple fera, j'espère, ressortir clairement ma pensée.

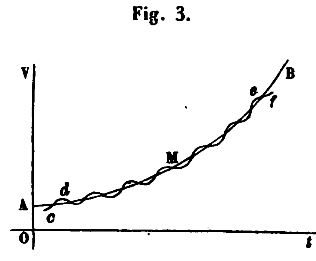


Fig. 3.

Les températures étant comptées sur l'axe O*t*, portons les volumes observés sur des ordonnées parallèles à OV et joignons leurs extrémités par un trait continu AMB. La courbe ainsi tracée fera connaître le volume du liquide à une température quelconque comprise entre les limites des expériences. Mais les ordonnées de cette courbe n'étant déterminées qu'avec un certain degré d'approximation, on conçoit qu'une courbe sinueuse telle que *cdef* qui s'en écarterait très-peu, soit en dessus, soit en dessous, pourrait donner avec autant d'exactitude le volume demandé; et cependant, pour ces deux courbes, l'inclinaison de la tangente varie suivant des lois tout à fait différentes.

Pour les liquides qui n'ont pas de maximum de densité, et dont en conséquence le volume augmente à mesure que la température s'élève, toutes les expériences faites jusqu'ici montrent que l'accroissement de volume est d'autant plus rapide, qu'on s'élève davantage dans l'échelle thermométrique. En d'autres termes, la courbe des volumes est toujours convexe vers l'axe des températures, dans les limites des expériences. Si donc, entre ces limites, la courbe représentée par la formule empirique offrait un point d'inflexion, le coefficient d'inclinaison de sa tangente ne pourrait mesurer exactement, ni au voisinage de ce point, ni dans la portion concave de la courbe, le coefficient de dilatation vrai de la substance.

Les formules empiriques au moyen desquelles je suis parvenu à lier entre eux le volume apparent et la température, n'ont pas de points singuliers dans les parties cor-

respondant aux expériences. Malgré cela, j'ai renoncé à les faire servir au calcul des coefficients de dilatation. Quelle que soit, en effet, la méthode employée pour l'interpolation, à moins d'introduire dans la formule autant de paramètres qu'on a de couples de valeurs de l'abscisse et de l'ordonnée, il sera impossible d'assujettir la courbe empirique à passer par tous les points obtenus; elle coupera donc en général plusieurs fois la courbe continue tracée par ces points, et dès lors, au voisinage des intersections, le coefficient d'inclinaison de la tangente ne donnera que des valeurs peu approchées des coefficients vrais de dilatation.

Il m'a donc semblé préférable de faire servir au calcul de ces coefficients les volumes fournis directement par les expériences plutôt que d'employer les équations empiriques. Entre trois points suffisamment voisins, déterminés par l'observation, la courbe des volumes peut toujours être regardée comme se confondant sensiblement avec un arc de parabole ordinaire, lequel ne présente ni inflexion ni sinuosités; l'inclinaison de la tangente menée à celui-ci par le point intermédiaire fera connaître aussi exactement que possible le coefficient vrai de la dilatation apparente pour la température correspondante. Pour obtenir, par exemple, le coefficient vrai à 50 degrés, j'ai donc calculé un arc de parabole passant par les points de la courbe qui répondent aux abscisses

40 50 60,

et j'ai déterminé le coefficient angulaire de la tangente menée à cet arc par le point correspondant à 50 degrés.

Cette manière de procéder me paraît la plus exacte qu'on puisse suivre; elle a, en définitive, l'avantage de faire servir au calcul des coefficients les valeurs des volumes donnés par l'expérience, au lieu de celles que fournit la formule empirique, et qui diffèrent souvent des précédentes de

quantités supérieures aux limites des erreurs d'expériences.

Je me suis abstenu de donner plus de quatre chiffres significatifs dans les valeurs des coefficients de dilatation. Le calcul ne comporte évidemment pas une plus grande approximation, encore ne peut-on pas répondre dans tous les cas du quatrième chiffre significatif.

Je crois d'ailleurs que dans toute série d'expériences effectuée avec des appareils thermométriques analogues à ceux dont j'ai fait usage, il ne faut pas demander au calcul un plus grand nombre de chiffres exacts; tous ceux qu'on obtiendrait en poussant plus loin les divisions me paraissent incontestablement illusoires.

TROISIÈME PARTIE.

Résultats et Conclusions.

1. Éther chlorhydrique.

J'ai donné, dans la deuxième partie de ce travail, p. 22, les volumes apparents que fournit l'expérience directe et ceux qu'on en déduit immédiatement par la construction graphique ou par interpolation, pour des températures équidistantes de 10 en 10 degrés (page 23).

L'ensemble des résultats peut être représenté d'une manière très-satisfaisante par les deux formules empiriques

$$\left\{\begin{aligned} \log y &= 0,000\,652\,267\,x + 0,000\,001\,315\,x^2 \\ &\quad + 0,000\,000\,004\,977\,x^3, \\ \log y' &= 0,001\,159\,426\,x' + 0,000\,002\,044\,x'^2 \\ &\quad + 0,000\,000\,066\,570\,x'^3, \end{aligned}\right.$$

les variables x' et y' de la seconde équation étant liées aux variables x et y de la première par les relations

$$x' = x - 80,$$
$$y' = y - 0,15670.$$

La première équation est applicable de zéro à 80 degrés exclusivement, et la seconde, de 80 degrés à 130 degrés.

L'accord entre les volumes apparents calculés au moyen des deux formules et les volumes apparents déduits de la courbe graphique ressort du tableau donné à la page 25.

Les coefficients moyens et les coefficients vrais de la dilatation apparente ont été déduits des volumes apparents fournis par la courbe, en suivant la marche qui a été précédemment développée.

Le tableau suivant donne, pour des températures croissant de 10 degrés en 10 degrés, les valeurs du volume apparent et les valeurs correspondantes du coefficient moyen et du coefficient vrai.

Tableau I. — *Ether chlorhydrique.*

TEMPÉR.	VOLUMES APPARENTS.	COEFFICIENTS MOYENS.	COEFFICIENTS VRAIS.
0°	1,00000	"	0,001482
10	1,01535	0,001535	0,001588
20	1,03176	0,001588	0,001699
30	1,04933	0,001644	0,001811
40	1,06798	0,001699	0,001919
50	1,08771	0,001754	0,002045
60	1,10889	0,001815	0,002202
70	1,13176	0,001882	0,002390
80	1,15670	0,001959	0,002625
90	1,18426	0,002047	0,002910
100	1,21490	0,002149	0,003250
110	1,24917	0,002266	0,003690
120	1,28871	0,002406	0,004306
130	1,33540	0,002580	0,005031

On voit, à l'inspection de ce tableau, que le coefficient vrai atteint la valeur du coefficient de dilatation de l'air à la température de 110 degrés environ, et qu'au delà de cette température, il augmente d'une manière très-rapide.

A 130 degrés, l'éther chlorhydrique est près de trois fois

et demie aussi dilatable qu'il l'était à zéro, et presque une fois et demie aussi dilatable que l'air et les gaz.

Il m'a semblé intéressant de rechercher à quelle température se produit la vaporisation totale de l'éther chlorhydrique dans un espace limité. J'ai donc enfermé, dans un tube de verre à parois très-épaisses, une certaine quantité de ce liquide, et je l'ai chauffé graduellement dans un bain d'huile transparente. Au voisinage de 170 degrés, la surface libre n'était plus représentée que par une zone nébuleuse tout à fait indécise et privée de tout pouvoir réflecteur; cette zone a augmenté de largeur dans les deux sens, mais en devenant de moins en moins apparente. Bientôt le tube a paru complétement vide; la vaporisation totale était alors achevée.

Si l'on a soin de ne faire monter la température qu'avec une excessive lenteur, ces phénomènes se montrent avec une grande netteté; on dirait alors que dans la partie inférieure du tube le liquide volatil se transforme peu à peu en une sorte de brouillard non élastique et pesant, qui ne se mêle qu'avec une certaine difficulté à la vapeur élastique qui occupe la région supérieure.

En laissant ensuite refroidir le bain, on observe les mêmes apparences, mais dans l'ordre inverse. Quand on emploie comme moyen de chauffage le gaz de l'éclairage, on parvient sans peine à faire osciller la température dans un intervalle de 2 à 3 degrés, et à reproduire la vaporisation et la condensation du liquide aussi souvent qu'on veut, sans sortir de ces limites.

2. Acide hypoazotique.

Les expériences n'ont pu être poussées que jusqu'à 90 degrés; au-dessus de cette limite, le liquide émet des vapeurs si fortement colorées, qu'il devient impossible de distinguer nettement le ménisque terminal.

La capacité du réservoir thermométrique qui m'a servi

ne comportant que 3789,4 divisions de la tige, je n'ai déterminé qu'un petit nombre de valeurs du volume apparent. Les voici :

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.
0°	1,00000
12,55	1,01856
32,10	1,05802
49,35	1,08286
68,50	1,12462
89	1,18058

Les températures auxquelles les opérations ont été effectuées se trouvant plus distantes les unes des autres que dans les expériences sur l'éther chlorhydrique, la méthode d'interpolation précédemment employée aurait présenté d'assez grandes incertitudes. J'ai préféré ici faire servir immédiatement les nombres du tableau ci-dessus au calcul de la formule empirique.

L'équation

$$\log y = 0{,}000\,631\,972\,x + 0{,}000\,000\,447\,x^2 + 0{,}000\,000\,017\,455\,x^3$$

s'accorde aussi bien que possible avec les résultats des expériences. J'ai déduit de ces expériences les valeurs du volume apparent de 10 en 10 degrés, et de ceux-ci les coefficients moyens et les coefficients vrais de la dilatation apparente. On les trouvera rassemblés au tableau II.

TABLEAU II. — *Acide hypoazotique.*

TEMPÉR.	VOLUMES APPARENTS.	COEFFICIENTS MOYENS.	COEFFICIENTS VRAIS
0°	1,00000	"	0,001445
10	1,01480	0,001480	0,001515
20	1,03029	0,001515	0,001596
30	1,04673	0,001558	0,001706
40	1,06442	0,001610	0,001847
50	1,08367	0,001673	0,002021
60	1,10484	0,001747	0,002230
70	1,12828	0,001833	0,002478
80	1,15440	0,001930	0,002768
90	1,18365	0,002041	0,003081

De la comparaison des tableaux I et II il ressort que la dilatation de l'acide hypoazotique est d'abord moins rapide que celle de l'éther chlorhydrique, jusque vers 50 degrés, mais qu'elle la dépasse à partir de cette température. Bien que les expériences n'aient pu être conduites plus loin que 90 degrés, on peut donc admettre comme évident que vers 110 degrés le coefficient vrai de l'acide hypoazotique serait, lui aussi, supérieur à celui de l'air.

3. ACIDE SULFUREUX.

Les observations ont donné :

TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.	TEMPÉRATURES.	VOLUMES APPARENTS.
0°	1,00000	82°,5	1,20576
12,6	1,02300	91	1,23932
26,4	1,05086	100	1,27958
35	1,06983	108,5	1,32379
49,5	1,10479	115,5	1,36641
62,5	1,14029	122	1,41325
72,5	1,17100	126,8	1,45380

De ces nombres j'ai déduit, par la construction graphi-

que et par interpolations partielles, les volumes apparents de 10 en 10 degrés, lesquels m'ont servi à calculer les deux formules empiriques suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l}\log y = 0{,}000\,767\,11\,x + 0{,}000\,001\,485\,x^2 \\ \qquad + 0{,}000\,000\,0137\,x^3, \\ \log y' = 0{,}001\,625\,407\,x' + 0{,}000\,000\,8957\,x'^2 \\ \qquad + 0{,}000\,000\,2086\,x'^3,\end{array}\right.$$

x' et y' étant liés avec x et y par les relations

$$x' = x - 80$$
$$y' = y - 0{,}19664.$$

La première formule est applicable de 0 à 80 degrés exclusivement, la seconde de 80 degrés à 130 degrés.

Le tableau III fait connaître les valeurs des coefficients de la dilatation apparente, calculés comme pour les liquides précédents.

TABLEAU III. — *Acide sulfureux.*

TEMPÉR.	VOLUMES APPARENTS.	COEFFICIENTS MOYENS.	COEFFICIENTS VRAIS.
0°	1,00000	"	0,001734
10	1,01806	0,001806	0,001878
20	1,03756	0,001878	0,002029
30	1,05865	0,001955	0,002192
40	1,08140	0,002035	0,002371
50	1,10607	0,002121	0,002585
60	1,13311	0,002218	0,002846
70	1,16300	0,002329	0,003176
80	1,19664	0,002458	0,003608
90	1,23516	0,002613	0,004147
100	1,27958	0,002796	0,004859
110	1,33235	0,003021	0,005919
120	1,39797	0,003316	0,007565
130	1,48365	0,003720	0,009571

C'est donc vers 80 degrés déjà que le coefficient vrai de l'acide sulfureux atteint celui de l'air. A 130 degrés, il a

une valeur presque triple de ce dernier. A cette température, d'ailleurs, le liquide est presque cinq fois et demie aussi dilatable qu'à zéro.

J'ai déterminé, en opérant comme il a été dit pour l'éther chlorhydrique, la température de vaporisation totale de l'acide sulfureux dans un espace limité. Ce changement d'état s'accomplit au voisinage de 140 degrés; il présente, d'ailleurs, toutes les particularités qui ont été signalées plus haut à l'occasion de l'éther chlorhydrique.

Conclusions.

Les expériences que je viens de rapporter me semblent établir :

1°. Que les coefficients de dilatation apparente de l'éther chlorhydrique, de l'acide hypoazotique et de l'acide sulfureux croissent avec la température suivant une loi très-rapide;

2°. Qu'ils atteignent la valeur du coefficient de dilatation de l'air à des températures encore assez éloignées de celles où les liquides observés sont susceptibles de se réduire en vapeur dans des espaces restreints;

3°. Qu'à partir de ce moment les coefficients de dilatation apparente de ces liquides dépassent rapidement le coefficient de dilatation de l'air, et peuvent même devenir égaux à plusieurs fois ce coefficient.

Ces conclusions sont, à plus forte raison, applicables aux coefficients de dilatation absolue des liquides étudiés, coefficients que je n'ai pu déterminer faute de données précises sur la compressibilité de ces liquides et sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent aux différentes températures.

Enfin, si l'on observe que les trois corps dont j'ai étudié la dilatabilité diffèrent, autant que possible, par leur constitution chimique, par leur mode de formation et par la manière dont ils se comportent sous l'influence de la chaleur, on me permettra, j'espère, de généraliser ces conclu-

sions, et de les regarder comme applicables à tous les liquides volatils sans exception.

Ainsi se trouverait confirmée et étendue la curieuse observation de Thilorier, que j'ai rapportée au commencement de ce travail; le fait d'un liquide plus dilatable que les gaz ne sera plus désormais un fait isolé dans la science, mais bien un phénomène que tous les liquides sont capables de manifester à des températures suffisamment élevées audessus de leurs points d'ébullition.

Qu'il me soit permis, en terminant, de remercier de leur concours aussi dévoué qu'intelligent, M. Salleron, qui m'a puissamment secondé dans la construction de mes appareils, et M. Vacca, préparateur de physique au Lycée de Versailles, qui a bien voulu m'assister pendant la longue série d'expériences et de calculs qui font l'objet de ce travail.

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR LE SORGHO FOURRAGE;

PAR M. ISIDORE PIERRE,

Membre correspondant de l'Institut.

Sorgho à sucre de la Chine.

Parmi les acquisitions nouvelles de plantes fourragères sur lesquelles on a, dans ces derniers temps, appelé l'attention des cultivateurs, il n'en est aucune à l'occasion de laquelle on ait fait de plus magnifiques promesses qu'à l'occasion du sorgho à sucre de la Chine. Cette plante peut être considérée tout à la fois comme plante industrielle par la forte proportion de sucre qu'elle renferme, et comme plante fourragère par la masse considérable de tiges et de feuilles qu'elle produit. Nous n'examinerons pas ici le côté industriel de la question, dont l'étude laisse encore à désirer, parce que d'ailleurs la culture du sorgho comme plante à sucre n'intéressera probablement qu'un petit nombre de

nos départements méridionaux, et nous nous bornerons à considérer le sorgho comme plante fourragère.

Tout le monde paraît d'accord aujourd'hui pour attribuer à cette plante une haute valeur pour l'alimentation du bétail, et son rendement, dans les terres qui lui conviennent le mieux, a quelque chose de fabuleux.

Suivant M. Picard, vice-président de la Société d'Agriculture du département de Vaucluse, le sorgho, semé du 15 au 30 avril, peut donner quatre coupes de fourrage vert d'environ 60 centimètres de hauteur chacune :

Semé vers la fin de mars	3 coupes,	
» juin	2	»
» juillet	1	»

et le rendement moyen, dans de bonnes conditions, peut être évalué à 50 000 kilogrammes de fourrage vert et tendre.

Lorsqu'on attend l'apparition des panicules, la masse de fourrage vert peut aller jusqu'à 80 000 kilogrammes par hectare, et même au delà, si l'on retarde la coupe jusqu'au moment de la formation des graines. On a cité plusieurs fois, dans les Recueils agricoles périodiques, des rendements de 100 000 kilogrammes par hectare.

M. le comte de Guernon-Ranville a obtenu, en 1858, dans le Calvados, en semant dans la dernière semaine d'avril :

1°. Une première coupe faite à la fin de juillet rendant 20 000 kilogrammes de fourrage vert par hectare ;

2°. Une seconde coupe au commencement de novembre, produisant 11 700 kilogrammes de jeunes tiges vertes par hectare.

Ces deux coupes réunies formaient un total de 31 700 kilogrammes de tiges dont la hauteur variait de 60 à 80 centimètres de haut (1).

---

(1) M. Laurent a obtenu, dans l'Ariége, plus de 100 000 kilogrammes en deux coupes.

Le rendement s'est élevé à 79000 kilogrammes en laissant le sorgho sur pied jusqu'à la complète formation des graines, mais non jusqu'à leur complète maturité qui paraît difficile dans nos départements du nord-ouest, même dans des années favorables comme 1857 et 1858.

M. de Beauregard s'est servi avec succès du sorgho pendant plusieurs mois comme nourriture exclusive de ses bœufs d'engrais et de ses bœufs de labour.

L'emploi de cette plante pour l'alimentation des vaches laitières a donné également de bons résultats sous le rapport de la quantité et surtout de la qualité du lait, et ces derniers résultats, observés d'abord dans les départements méridionaux, ont été vérifiés plusieurs fois dans la plaine de Caen, notamment par MM. Grenier frères, de Mathieu, et par M. Manoury, de l'Ebisey. Cet intelligent cultivateur a même constaté que les chevaux laissent encore le foin pour le sorgho, alors même que la plante, devenue très-dure, n'est plus recherchée par les vaches que pour ses feuilles que les animaux ne refusent jamais. Beaucoup d'autres cultivateurs ont été à même de constater les excellentes qualités du sorgho comme fourrage, et, parmi ceux du Calvados, nous pourrions citer M. Binette, propriétaire-cultivateur aux environs de Pont-l'Évêque, et plusieurs cultivateurs de Seine-et-Marne et du Loiret. Nous pourrions encore ajouter que les expériences de M. de Beauregard ne laissent aucun doute sur la possibilité d'en faire consommer avec succès la graine pour les volailles, sans citer une foule d'autres usages qu'on assure lui avoir déjà trouvés.

Ainsi, tout le monde paraît aujourd'hui s'accorder à reconnaître que le sorgho est un excellent fourrage vert; mais jusqu'à présent, à ma connaissance du moins, il n'a été publié aucune analyse d'où l'on puisse conclure avec probabilité sa valeur comme fourrage, comparé aux autres fourrages ordinaires, et ses exigences, déduites de sa composition même, afin de marquer la place qu'on pourrait lui

assigner dans les assolements, si la culture venait à s'étendre sur une échelle un peu considérable.

J'ai profité de l'obligeance de M. le comte de Guernon-Ranville pour compléter mes études sur cette intéressante question et pour déterminer, au moins approximativement et par comparaison, la valeur alimentaire probable du sorgho dans ses différentes parties et dans ses différents états.

Voici, en peu de mots, les principaux résultats de cette étude, en les rapportant à 1 kilogramme de matière complétement desséchée à l'étuve :

	Azote par kilog. gr	Phosphates évalués en phosphate de chaux des os. gr
Fourrage de la 1re coupe (récolté fin de juillet)	21,3	18,356
Fourrage de la 2e coupe (commencement de novembre)	24,9	16,435
Tiges portant des graines en partie développées, après séparation des panicules	10,7	9,688
Feuilles des tiges précédentes	24,0	11,555
Tiges effeuillées	6,5	9,496
Graines provenant d'une autre source	16,3	7,321

La moyenne du rendement du fourrage vert en matière complétement privée d'humidité me paraît pouvoir être évaluée à 30 pour 100, tout aussi bien pour le sorgho coupé à 60 ou 70 centimètres que pour le sorgho parvenu presque à la limite de son développement. On se rendra compte de ce résultat, un peu inattendu peut-être, en se rappelant que si, dans le premier cas, la tige est moins ligneuse et les organes foliacés relativement plus abondants, les tiges contiennent, par compensation, vers la limite de leur développement, une plus grande quantité de jus sucré assez aqueux. Nous serons donc bien près de la vérité en admettant que le sorgho se compose, à toutes les époques où il

peut être consommé comme fourrage, de 30 pour 100 de substances sèches et 70 pour 100 d'eau (1). En partant de ces nombres, nous trouvons pour la richesse du sorgho à l'état frais les résultats suivants :

	Az. par kilog. de fourrage vert fraîchement coupé.
	gr
1re coupe (fin de juillet).................	6,4
2e coupe (commencement de novembre)....	7,5
Sorgho presque mûr.....................	3,2

Lorsque le sorgho est coupé plusieurs fois, il est possible de le transformer en fourrage fané, susceptible d'une bonne conservation; il en serait de même des feuilles de tiges mûres, dans les pays où cette plante sera cultivée pour en extraire du sucre ou de l'alcool. Il me paraît difficile de faire descendre au-dessous de 20 pour 100 la proportion d'humidité que retiendra le sorgho fané, du moins dans nos départements du nord-ouest; en admettant cette proportion d'eau comme normale, la richesse en azote du fourrage fané serait ainsi représentée dans nos essais :

	Az. par kilog. de fourrage fané.
	gr
1re coupe (fin de juillet)................ .	17,0
2e coupe (commencement de novembre).. ..	19,9
Feuilles des tiges mûres..................	19,2

Si nous comparons maintenant, au point de vue de leur richesse en azote, le sorgho et nos principaux fourrages usuels, nous sommes conduits aux conséquences suivantes :

Comme fourrage fané, le sorgho ne connaît pas de supérieur parmi nos fourrages ordinaires; à l'état vert et frais,

---

(1) Du moins ces nombres peuvent être admis pour une année sèche comme 1858.

lorsqu'il est soumis à des coupes multiples, il est notablement supérieur à la plupart de nos plantes de prairies artificielles ou naturelles qui dosent rarement plus de 5gr,5 ou 6 grammes d'azote par kilogramme. Les feuilles séparées des tiges mûres, moins aqueuses, seraient encore plus riches.

Ces feuilles, qui représentent 9 $\frac{1}{4}$ pour 100 du poids des tiges entières, constitueraient, pour un rendement de 100 000 kilogrammes par hectare, plus de 9 000 kilogrammes d'un excellent fourrage, l'équivalent d'une bonne récolte de sainfoin, et, comme à l'état frais elles ne contiennent alors guère plus de 50 pour 100 d'eau, elles se placeraient à côté du foin normal fané de nos prairies naturelles.

Enfin les tiges très-avancées en maturité, convenablement préparées, doivent constituer encore un aliment supérieur, à poids égal, aux carottes et aux betteraves.

Si nous rapprochons tous ces résultats de ceux qu'on obtient des prairies artificielles et si nous tenons en outre compte des rendements de part et d'autre, nous voyons que ce n'est pas sans raison que le public agricole s'est ému en présence d'avantages aussi séduisants que la qualité et la quantité.

Mais voyons maintenant à quel prix peuvent s'obtenir de si beaux succès; en d'autres termes, quelles sont les exigences générales et spéciales du sorgho.

Et d'abord, comme le moha, le sorgho redoute beaucoup les gelées tardives du printemps et les froids hâtifs de l'automne. Si nous nous reportons, par la pensée, aux résultats analytiques cités précédemment, nous trouvons :

1°. Que notre première coupe représente :

	kil. par hect.
En matière sèche................	6000
En azote combiné................	127,8
En phosphate de chaux...........	110,1

2°. Que la seconde coupe renferme :

	kil. par hect.
En matière sèche................	3516
En azote combiné................	87,5
En phosphate de chaux...........	58

3°. Enfin que la récolte de sorgho presque entièrement développé représente :

	kil. par hect.
En matière sèche................	23700
En azote combiné................	253,6
En phosphate de chaux...........	229

C'est-à-dire que, dans le premier cas, les deux coupes ont dû s'approprier, en moins de sept mois, 215 kilogrammes d'azote combiné et l'équivalent de 168 kilogrammes de phosphate de chaux par hectare.

La récolte de sorgho presque entièrement développé a exigé plus de 253 kilogrammes d'azote et 229 kilogrammes de phosphate. Or, si nous comparons cette consommation d'azote et de phosphate à celle que l'analyse chimique attribue à une bonne récolte de blé (79 kilogrammes d'azote et 69 de phosphate), nous trouvons que, dans les conditions où nous nous sommes placés, le sorgho exige *près de trois fois autant d'azote et de phosphates qu'une bonne récolte de blé* (paille et grain réunis).

Les exigences sont encore plus grandes si, au lieu de couper le sorgho avant qu'il ait atteint la hauteur d'un mètre, on lui laisse acquérir à peu près tout son développement.

Dans le cas où la graine parviendrait à maturité, en admettant un rendement de 35 hectolitres à l'hectare et 60 kilogrammes pour le poids de l'hectolitre, comme la graine de sorgho renferme, à l'état normal, 13^{gr},7 d'azote par kilogramme, et l'équivalent de 6^{gr},15 de phosphate de chaux, il faudrait encore ajouter aux nombres précédents,

pour représenter la récolte de graines, 28^{kil},8 d'azote et 12^{kil},9 de phosphates.

Le sorgho, pour donner de beaux produits, doit donc exiger une terre très-fertile et doit l'épuiser d'autant plus énergiquement, que la récolte a été plus vigoureuse et plus abondante.

Quand on songe que le blé est déjà considéré comme une plante épuisante, on est malgré soi conduit à de sérieuses réflexions en voyant que *l'épuisement occasionné par une bonne récolte de sorgho correspond à l'épuisement causé,* NON PAR UNE, *mais* PAR TROIS *bonnes récoltes de froment.*

En présence de ce seul fait et sans nous préoccuper des chances d'insuccès qui peuvent être dues aux gelées tardives auxquelles cette plante est très-sensible, il nous paraît difficile d'admettre que la culture du sorgho soit appelée à prendre une extension rapide et considérable.

Le prélèvement d'azote qu'elle exerce sur le sol correspond à 16 ou 1800 kilogrammes de bon guano, dépense qui, jointe à celle du loyer de la terre et aux autres frais, rendrait, dans beaucoup de cas, la spéculation peu avantageuse.

Mais il est un autre point de vue non moins sérieux sur lequel nous croyons devoir appeler aussi l'attention des agronomes et des cultivateurs. Quelle place attribuera-t-on à la culture du sorgho dans les assolements? Devra-t-il, comme plante sarclée, précéder une céréale? Mais il suffit d'examiner ses racines pour reconnaître qu'il doit tirer de la couche même où puisent habituellement les céréales l'énorme proportion de phosphates et de matières azotées qui paraissent nécessaires à son développement. A ce point de vue, il nous paraît difficile de fonder sur de pareilles bases le succès d'une récolte de céréales. Ne perdons pas de vue que nous ne considérons ici le sorgho que comme plante fourragère, et, à ce titre, il ne satisfait nullement aux conditions fondamentales que nous cherchons à remplir autant que possible dans la culture des prairies artificielles.

En effet, les plantes de grande culture les plus recom-

mandables auxquelles nous demandons la plus grande partie de nos fourrages (trèfle, sainfoin, luzerne), après avoir produit des masses considérables de matières alimentaires pour nos animaux, loin de laisser nos terres impropres à la culture avantageuse du blé, laissent, par leurs racines et leurs débris foliacés, de nouveaux éléments de fécondité dans la couche supérieure du sol, qui peut alors produire une ou plusieurs bonnes récoltes sans engrais.

Au lieu de faire, comme le sorgho, concurrence aux céréales, en absorbant une partie des engrais destinés à ces dernières, nos bonnes plantes fourragères vont chercher dans les couches profondes du sol les matières fertilisantes qui, sans l'énergique activité de leurs racines, seraient restées improductives pour le cultivateur.

En un mot, nous pensons que le sorgho, malgré son rendement considérable, malgré sa haute valeur comme fourrage, n'est pas encore appelé à figurer *économiquement* et *sur une grande échelle* dans la production alimentaire destinée au bétail, parce qu'il est très-épuisant et qu'il est assez difficile de lui assigner une place rationnelle dans nos assolements.

C'est à la pratique éclairée qu'il convient maintenant de décider en dernier ressort si ces prévisions théoriques sont suffisamment fondées.

SUR LA SAPONITE, NOUVEL HYDROSILICATE D'ALUMINE;

PAR M. J. NICKLÈS.

Dom Calmet, dans son *Histoire de Lorraine,* Buc'hoz, dans son *Vallerius Lotharingiæ,* page 289, et Geoffroy, dans son *Histoire de l'Académie des Sciences pour l'année* 1740, page 60, parlent de pierres trouvées près de la source savonneuse de Plombières et qui ressemblent à du savon. M. Jutier m'ayant remis une certaine quantité de ce minéral, je l'ai soumis à un examen dont voici les résultats :

Le minéral offre, en effet, les apparences et le toucher du savon; tantôt il est blanc, et tantôt marbré de bleu comme le savon de Marseille; il se laisse couper et racler au couteau et même diviser entre les doigts. Il se présente d'ordinaire dans des détritus du granite porphyroïde et paraît alors saupoudré d'une poudre plus ou moins brune. Souvent aussi il empâte des cristaux de spath fluor, dans ce cas il est un peu plus humide.

Il se délaye dans l'eau froide, mais ne s'y dissout pas; à l'eau distillée bouillante il cède de quoi troubler le chlorure de barium aiguisé d'acide chlorhydrique, de même ce liquide trouble l'oxalate d'ammoniaque : la dissolution est neutre aux réactifs.

Au chalumeau, il se dessèche, mais ne fond pas; avec le sel de phosphore, il se dissout en partie en laissant un résidu de silice.

Chauffé dans une cornue, il abandonne de l'eau exempte d'ammoniaque.

Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique froid: si cependant cet acide est fortement ferrugineux, tels que certains acides du commerce, il se décolore en partie au bout de quelque temps de contact avec la raclure de ce minéral, qui de son côté se recouvre de sesquioxyde de fer.

L'acide sulfurique chaud le décompose; en ajoutant de l'eau on obtient de la silice et une dissolution contenant une forte proportion d'alumine, de la chaux, de la magnésie et un peu de potasse et de chlore.

A froid, la potasse ou la soude paraissent sans action; à chaud, les alcalis dissolvent partiellement le minéral; en neutralisant ensuite avec de l'acide acétique, on peut en séparer de la silice en gelée.

Exempt de fluor, il contient des traces de chlore qui deviennent manifestes après que le produit du traitement par l'eau bouillante ayant été précipité par l'oxalate de baryte, on verse de l'azotate d'argent dans le liquide filtré.

Certains échantillons contiennent de petites quantités de fer.

D'après tous ces caractères, ce minéral peut être considéré comme un hydrosilicate d'alumine; c'est aussi ce qui résulte de l'examen analytique.

Au rouge, il s'attaque assez bien par le carbonate de soude sec. J'ai remarqué que le minéral calciné et réduit en poudre se vitrifie moins aisément que le minéral naturel, contenant toute son eau d'hydratation.

Analyse. — Nous avons déjà vu que ce minéral contient de l'eau; il en perd 22 pour 100 à l'air libre, lorsque, convenablement divisé, il est exposé à la température de 15 à 18 degrés centigrades. Voici en effet une expérience qui le prouve.

Poids initial de la substance, $1^{gr},292$.

Perte éprouvée vingt-quatre heures après, 0,285 correspondant à 22 pour 100. Ce poids n'avait pas changé le lendemain.

Le minéral réduit en raclure avait été déposé dans une capsule tarée et placée sur la balance où il est resté pendant la durée de l'expérience.

Le résidu, du poids de $1^{gr},007$, ayant ensuite été chauffé au bain-marie à 100 degrés, la perte éprouvée au bout d'une heure correspondait à $0^{gr},424$ du minéral non altéré.

Au bout d'une autre heure, la perte générale fut de $0,442 = 34,52$ pour 100.

Enfin, une exposition de quatre heures n'ayant plus rien changé au poids, on recourut à la calcination, qui amena une nouvelle perte correspondant à un résidu fixe de $1^{gr},292 - 0,490 = 37,92$ pour 100.

La matière qui avait servi à cette expérience avait été détachée soigneusement d'un concrétion de spath fluor; cette circonstance est à noter, car d'autres échantillons à gangue de granite porphyroïde ont donné un peu moins d'eau à l'analyse. En voici les preuves :

$3^{gr},609$, raclés puis calcinés dans un creuset de platine ont perdu $1^{gr},33$ d'eau correspondant à 36,94 pour 100.

$13^{gr},09$ ont perdu $4^{gr},837 = 36,95$ pour 100.

Ces 36,95 pour 100 d'eau ne peuvent pas lui être enlevés intégralement par voie de dessiccation sur l'acide sulfurique. Dans ces conditions, le minéral ne perd que 29 pour 100 environ de son poids. Placé ensuite sous une cloche humide, il reprend 10,12 pour 100 d'eau à l'atmosphère ambiante.

Les substances fixes qui composent cet hydrosilicate sont essentiellement de la silice, de l'alumine, et accessoirement de la chaux et de l'acide sulfurique. Après avoir calciné le minéral pour le priver de son eau, on le réduisit en poudre et on le fit fondre avec quatre fois son poids de carbonate de soude sec et pulvérisé. Après le refroidissement, le verre opaque obtenu fut attaqué et dissous dans de l'acide chlorhydrique étendu; la dissolution contenant des flocons de silice, fut soumise à l'évaporation, puis on réduisit à siccité, on chauffa de manière à faire passer la silice dans sa modification insoluble; on reprit par de l'acide chlorhydrique étendu, on précipita le liquide filtré par de l'ammoniaque pure.

Le minéral ne renfermant que des traces de fer, le précipité peut être considéré comme de l'alumine pure.

Le liquide de cette filtration fut ensuite traité par l'oxalate d'ammoniaque qui précipita la chaux. Celle-ci a été dosée à l'état de sulfate; c'est probablement sous cette forme qu'elle est contenue dans le minéral.

Voici le résultat de l'analyse du minéral calciné et sec :

Silice	64,57	
Alumine	29,29	
Sulfate de chaux	5,61	(2,30 CaO)
Potasse, magnésie, fer, chlore et perte	0,63	
	100,00	

En faisant intervenir les 37 pour 100 d'eau constatés ci-dessus, nous obtenons :

Eau...........................	37,00	
Silice.........................	40,61	
Alumine.......................	18,45	
Sulfate de chaux	3,53	(1,40 CaO)
Potasse, magnésie, fer, chlore et perte..	0,41	
	100,00	

Comme la chaux et l'acide sulfurique ainsi que la magnésie, etc., ne jouent aucun rôle essentiel, nous pouvons réduire la composition à sa plus simple expression, et alors on trouve :

		Oxygène.	Rapport approché.
HO......	38,54	34	4
SiO^3.....	42,50	22	3
Al^2O^3....	19,20	8,9	1
	100,00		

Ce qui conduit à la formule

$$Al^2O^3, 3\,SiO^3 + 12\,HO.$$

On connaît plusieurs minéraux qui ont de la ressemblance avec celui qui est l'objet de cette Note. M. Berthier, M. Boussingault, M. Malaguti, M. Salvétat et Dufrénoy (1) en ont fait connaître des espèces; aucun cependant ne contient autant d'eau que le minéral de Plombières; aucun non plus ne renferme la silice et l'alumine dans le rapport indiqué par ma formule : ce ne serait donc pas désigner suffisamment l'hydrosilicate de Plombières que de se borner à le ranger dans la catégorie des halloysites. Aussi je propose de l'appeler *saponite*, et de consacrer ainsi, en quelque sorte, le nom de *pierre à savon*, sous lequel ce minéral est depuis si longtemps connu dans la contrée et mentionné par les historiens.

(1) DUFRÉNOY, *Traité de Minéralogie*, tome III. — DANA, *Mineralogy*, 4e édit., page 251.

SUR PLUSIEURS ALCOOLS NOUVEAUX.

Combinaisons des acides avec la cholestérine, l'éthal, le camphre de Bornéo et la méconine;

PAR M. BERTHELOT.

Les recherches synthétiques exécutées depuis quelques années établissent des liens généraux de plus en plus précis entre les matières carbonées les plus simples, étudiées de préférence par les chimistes, et cette grande multitude de principes immédiats naturels demeurés jusqu'à ce jour en dehors de toute classification. C'est ainsi que le groupe des alcools et de leurs dérivés, longtemps isolé et limité dans une série particulière, a reçu une extension immense par suite de la découverte des alcools polyatomiques : les principes les plus essentiels du règne végétal, les sucres, la mannite, la glycérine, les corps gras neutres et une foule de matières analogues se rattachent aujourd'hui, par leurs fonctions chimiques, à un petit nombre de lois et de relations fondamentales, analogues à celles qui président à la chimie des anciens alcools, mais plus variées et plus étendues. La chimie organique tend ainsi à simplifier les idées générales sur lesquelles elle repose, en même temps que son domaine s'agrandit sans cesse.

En poursuivant cette longue suite d'expériences destinées à définir le rôle et la constitution des principes immédiats naturels et à établir entre eux des liens nouveaux et plus étroits, je suis parvenu à reconnaître la fonction réelle de plusieurs de ces principes choisis parmi les plus importants, et à les rattacher directement aux composés fondamentaux. Ce sont ces expériences que je vais exposer.

Mes recherches sont relatives à la cholestérine, au camphre de Bornéo, à la méconine, à l'éthal et aux combinaisons neutres que ces divers corps forment avec les acides. L'éthal est regardé depuis longtemps comme un alcool :

j'étends la même fonction chimique aux div
que je viens de désigner. J'indiquerai à cett
ques essais que j'ai tentés sur l'orcine, l
drate de térébenthine. … les calculs bi-

Dans le cours de ce Mémoire, cor … ans le cerveau et
publiés depuis quatre ans sur la … pathologiques de
glucose, les diverses matières … par sa belle cristal-
ques, etc., je désigne sous l … celles des graisses et
neutre, formé de carbone …
à se combiner directem … par M. Chevreul (1), et
mination d'eau et fo … urs autres chimistes, oscille
liers, lesquels sont … ants :
générateurs en f

ce qui caract	C.......	83,9
former des	H.......	11,9
importa	O.......	4,2

de lar Parmi les formules diverses susceptibles de représenter
dér ces nombres, dans les limites de l'expérience, les plus
simples et les plus vraisemblables paraissent être les suivantes :

$C^{48} H^{40} O^2$ (2); $C^{50} H^{42} O^2$; $C^{52} H^{44} O^2$; $C^{54} H^{46} O^2$;
$C^{56} H^{48} O^2$; $C^{58} H^{50} O^2$; et même $C^{60} H^{52} O^2$ (3).

Ces diverses formules (et leurs multiples) conduisent à des nombres très-voisins les uns des autres et des résultats de l'analyse.

La formation, les propriétés et les analyses des éthers

---

(1) *Recherches chimiques sur les corps gras*, page 153 (1823). Le carbone doit être diminué de $\frac{1}{76}$ pour être ramené à $C = 75$.

		Calcul.
(2)	C.......	83,7
	H.......	11,7

		Calcul.
(3)	C.......	84,1
	H.......	12,2

Les autres formules répondent à des nombres intermédiaires.

cholestériques permettent d'établir la formule véritable de la cholestérine avec plus de certitude. Toutefois les nombres de ces nouvelles analyses peuvent encore être représentés, dans les limites de l'expérience, à l'aide de plusieurs des formules précédentes, tant sont voisins les nombres auxquels elles peuvent conduire. Craignant d'introduire une nouvelle opinion, dont la probabilité n'eût pas été supérieure à l'ancienne, j'ai préféré la formule

$$C^{52} H^{44} O^{2},$$

déjà proposée par Gerhardt (1). Cette formule se prête d'ailleurs avec une exactitude suffisante à l'interprétation de tous les résultats.

Quoi qu'il en soit, la fonction chimique véritable et les analogies réelles de la cholestérine, jusqu'ici à peu près inconnues, sont établies par les faits que je vais exposer.

J'ai préparé les combinaisons de la cholestérine avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique. On obtient ces combinaisons en chauffant la cholestérine avec ces acides, à 200 degrés, pendant quelques heures, dans des tubes scellés à la lampe, et on les purifie, en profitant, d'une part, de leur neutralité et de leur résistance à la saponification, laquelle permet de les séparer de l'excès d'acide non combiné; et d'autre part, en tirant parti de la grande solubilité de la cholestérine libre dans l'alcool bouillant, opposée à la solubilité faible ou même presque nulle de ses éthers dans le même dissolvant. Les méthodes propres à obtenir chacun de ces composés seront décrites tout à l'heure à l'occasion de leur histoire individuelle.

Les éthers cholestériques sont solides et cristallisables, plus fusibles que la cholestérine, plus ou moins solubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'alcool bouillant et presque insolubles dans l'alcool froid, tout à fait insolu-

---

(1) *Précis de Chimie organique*, tome II, page 425 (1845).

blès dans l'eau. Leurs propriétés physiques, aspect, viscosité, phénomènes relatifs à la fusibilité, etc., sont intermédiaires entre celles des cires proprement dites et celles des résines.

D'après l'analyse, les éthers cholestériques peuvent se représenter par l'union de 1 équivalent de cholestérine et de 1 équivalent d'acide avec séparation de 2 équivalents d'eau :

$$C^{52} H^{44} O^2 + \text{acide} - 2\,HO.$$

Ils sont neutres et n'agissent point sur la teinture de tournesol dissoute dans l'alcool bouillant. Traités à 100 degrés par les alcalis dissous dans l'eau, ces éthers résistent beaucoup plus longtemps que les corps gras neutres et se comportent à cet égard à peu près comme le blanc de baleine; cependant au bout de huit à dix jours d'action des alcalis hydratés à 100 degrés, ces éthers se résolvent complétement en cholestérine et en acide, lequel demeure uni à l'alcali. Soumis à l'action de la chaleur, ils fondent, puis se décomposent en dégageant une odeur aromatique caractéristique, et en régénérant partiellement l'acide qui a concouru à leur formation; par là ils se résolvent finalement en produits volatils et en charbon qui demeure en petite quantité dans le vase distillatoire.

Traités à froid par l'acide sulfurique concentré, ils se colorent en jaune orangé; au bout de quelque temps de cette action, si l'on ajoute une petite quantité d'eau, puis de solution iodée, il arrive souvent, mais non toujours, que la masse examinée au microscope manifeste par places une coloration bleuâtre, analogue à celle de la cholestérine soumise aux mêmes agents.

D'après diverses observations, il me paraît probable que quelques-uns de ces éthers, le composé stéarique notamment, existent, soit à l'état normal, soit à l'état pathologique, dans l'économie animale.

1. *Cholestérine stéarique :*

$$C^{88}H^{78}O^4 = C^{52}H^{44}O^2 + C^{36}H^{36}O^4 - 2HO.$$

La cholestérine stéarique s'obtient en chauffant à 200 degrés, pendant huit à dix heures, dans un tube scellé à la lampe, une partie de cholestérine avec 4 à 5 parties d'acide stéarique. Après refroidissement, la pointe du tube contient quelques gouttelettes d'eau. Au fond se trouve une masse cireuse homogène, mélange de cholestérine libre, d'acide stéarique libre, et de cholestérine stéarique. Aucun gaz ne se manifeste au moment de l'ouverture du tube.

On élimine d'abord l'excès d'acide stéarique en suivant la même marche que pour les corps gras artificiels. A cette fin on introduit la matière dans un petit ballon, on la fond, on y ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte pour séparer l'acide stéarique non combiné, et on maintient le tout à 100 degrés pendant quelques minutes. Cela fait, on épuise par l'éther bouillant : le stéarate de chaux formé ne se dissout pas, tandis que la cholestérine libre et la cholestérine stéarique entrent en dissolution. On les obtient en évaporant l'éther. Le produit dissous dans l'alcool bouillant ne doit exercer aucune action sur la teinture de tournesol dissoute dans le même véhicule; sinon, il serait nécessaire de recommencer les traitements par la chaux et par l'éther.

Reste à séparer la cholestérine libre. Dans ce dessein, on fait bouillir le produit dans une petite capsule avec huit à dix fois son poids d'alcool ordinaire, lequel dissout aisément à chaud la cholestérine libre et agit à peine sur sa combinaison. On décante l'alcool bouillant et on répète cinq à six fois le même traitement sur la combinaison demeurée insoluble.

La cholestérine libre est entièrement éliminée dès les

dans la purification. Cependant une autre portion demeure insoluble et purifiée. On la fait recristalliser dans l'éther.

La cholestérine butyrique est une substance neutre, blanche, inodore, assez fusible, très-soluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant.

L'analyse de ce corps a fourni :

C....... 81,9
H....... 11,3

la formule

$C^{60}H^{50}O^{4}$

exige :

C....... 81,5
H....... 11,3

Les points de fusion et de solidification de la cholestérine butyrique sont très-difficiles à préciser, parce que cette matière, une fois fondue, demeure demi-molle et translucide à la manière d'une résine, presque jusqu'à la température ordinaire. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, dégage une odeur d'abord aromatique, puis butyrique; ensuite elle s'enflamme et brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse, moins éclairante que celle du composé stéarique; elle ne laisse pas de cendres. Chauffée dans un tube, elle se décompose en s'acidifiant.

Les alcalis saponifient la cholestérine butyrique avec régénération de cholestérine et d'acide butyrique.

3. *Cholestérine acétique :*

$$C^{56}H^{46}O^{4} = C^{52}H^{44}O^{2} + C^{4}H^{4}O^{4} - 2HO.$$

Cette substance se prépare comme la cholestérine butyrique. Il est aisé de la priver de l'acide acétique excédant, mais la cholestérine libre n'a pu en être séparée avec certitude, parce que le composé acétique est déjà no-

tablement soluble dans l'alcool bouillant. — Ses propriétés sont semblables à celles du composé butyrique, mais sa pureté était trop douteuse pour en rendre l'analyse utile. Saponifiée, elle régénère l'acide acétique et la cholestérine.

4. *Cholestérine chlorhydrique.*

Ce composé se prépare en chauffant à 100 degrés, dans un tube scellé, pendant huit à dix heures, la cholestérine avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. Au bout de ce temps, on ouvre le tube, on lave à grande eau le composé produit, puis on le dissout dans l'éther et on agite la liqueur avec une solution alcaline faible. On évapore l'éther, et on obtient la cholestérine chlorhydrique sous forme d'une résine transparente.

Ce composé est neutre et renferme de l'acide chlorhydrique combiné; mais la proportion de cet acide diminue sans cesse durant les traitements. Cette circonstance et l'absence de cristallisation du produit ne permettent pas de donner ici ses analyses.

5. *Cholestérine benzoïque :*

$$C^{66} H^{48} O^{4} = C^{52} H^{44} O^{2} + C^{14} H^{6} O^{4} - 2HO.$$

La cholestérine benzoïque se prépare comme les précédentes en chauffant la cholestérine avec l'acide benzoïque à 200 degrés pendant huit à dix heures.

Le tube renferme alors un mélange de cholestérine benzoïque, d'acide benzoïque libre et de cholestérine libre.

Pour éliminer l'acide benzoïque excédant, on broie le contenu du tube avec une dissolution de carbonate de potasse, de façon à obtenir un mélange aussi exact que possible. Puis on introduit le tout dans une éprouvette et on agite avec de l'éther. Quand celui-ci s'est séparé en couche surnageante, on en prélève quelques gouttes avec une pi-

pette, on les introduit dans un tube, et on les agite avec une trace de teinture de tournesol bleu et un peu d'eau; la teinture ne doit pas être rougie. Mais c'est là un résultat difficile à atteindre, parce que le benzoate acide de potasse formé tout d'abord est insoluble dans une solution concentrée de carbonate de potasse, ce qui entrave la neutralisation. On l'obtient cependant par une agitation très-prolongée, et surtout avec le concours d'un fragment de potasse caustique ajouté dans l'éprouvette.

Ce résultat atteint, on décante l'éther, on le filtre, on le fait digérer sur du noir animal et on l'évapore. On obtient comme résidu un mélange de cholestérine benzoïque et de cholestérine libre, unies parfois avec quelques traces de benzoate de potasse. On traite ce mélange par huit à dix fois son poids d'alcool bouillant, lequel dissout aisément les deux derniers corps, mais agit à peine sur la cholestérine benzoïque. On décante l'alcool bouillant de dessus cette combinaison qui demeure insoluble sans perdre l'état solide. On réitère quatre à cinq fois ces traitements alcooliques, et on fait recristalliser la cholestérine benzoïque dans l'éther bouillant.

La cholestérine benzoïque est une substance neutre, cristallisée en petites paillettes blanches, légères, brillantes et micacées, assez solubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'alcool bouillant. Les cristaux, examinés au microscope, se présentent sous l'aspect de grandes lamelles analogues à celles de la cholestérine libre, mais un peu plus épaisses et d'apparence rectangulaire, tandis que les lamelles de la cholestérine sont obliquangles d'une manière très-marquée.

L'analyse de ce corps a fourni :

C....... 82,6
H....... 10,4

la formule

$$C^{66} H^{48} O^{4}$$

exige :

C....... 83,2
H....... 10,1

La cholestérine benzoïque soumise à l'action de la chaleur fond entre 125 degrés et 130 degrés. Chauffée plus fortement sur une lame de platine, elle dégage une odeur spéciale, aromatique sans être agréable, puis elle brûle avec une flamme fuligineuse et sans laisser de cendres. Dans un tube, chauffée en petite quantité et avec précaution, elle se volatilise sans devenir acide et sans laisser de charbon. Si l'on opère sans précaution, ou sur une quantité un peu plus forte, elle fournit, entre autres produits, un sublimé d'acide benzoïque.

Traitée par la chaux éteinte et par l'eau à 100 degrés, la cholestérine benzoïque se décompose très-lentement et finit par se résoudre en acide benzoïque et en cholestérine.

Après avoir examiné avec détail les combinaisons de la cholestérine, venons aux relations qu'elle peut offrir, soit vis-à-vis d'autres principes de l'économie, soit vis-à-vis de l'ensemble des composés organiques.

1. Les faits que je viens d'exposer prouvent que la cholestérine est un alcool analogue à l'éthal : tous deux tirent leur origine de l'économie animale. Seulement la cholestérine a toujours été rencontrée jusqu'ici à l'état libre, et l'éthal seulement sous la forme des combinaisons éthérées qu'il produit avec les acides gras.

Cependant divers faits et notamment la présence de matières cireuses, presque insolubles dans l'alcool et très-difficilement saponifiables que j'ai observées dans des liquides pathologiques où elles étaient associées à la cholestérine, me portent à croire que certains éthers de la cho-

lestérine, et notamment son éther stéarique, pourraient exister dans l'organisation humaine. Peut être leur présence joue-t-elle quelque rôle dans certaines manifestations subites de la cholestérine au sein des liquides et des tissus animaux : il suffirait d'admettre la préexistence de ces éthers et leur dédoublement sous des influences analogues à celles qui déterminent parfois la décomposition des corps gras neutres ordinaires : tandis que la glycérine sirupeuse et soluble dans l'eau, ne devient pas manifeste, la cholestérine insoluble et cristallisable apparaîtrait aussitôt. Sa manifestation dans des liquides aqueux s'expliquerait de même par le dédoublement de composés solubles analogues aux phosphoglycérates.

Mais je n'ai point encore retrouvé les matières cireuses particulières que j'avais observées autrefois avant de connaître les éthers cholestériques. Pour en établir la nature, il suffirait de les purifier en s'appuyant sur leur presque insolubilité dans l'alcool et de rechercher si elles se décomposent par une saponification très-prolongée en acides gras et en cholestérine.

2. Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, la cholestérine présente certains liens remarquables vis-à-vis de divers principes immédiats naturels, qu'elle accompagne dans l'économie : je veux parler des acides de la bile. D'après les recherches les plus récentes, ces acides peuvent être regardés comme des combinaisons de sucre de gélatine et de taurine avec l'acide cho-

lälique .... $C^{48}H^{40}O^{10} = C^{48}H^{38}O^{8}, 2HO$,

et l'acide hyocholalique................ $C^{50}H^{40}O^{8}$.

Or les formules de ces deux acides sont assez voisines de la

cholestérine......................... $C^{52}H^{44}O^{2}$,

pour qu'il soit permis d'espérer les former par son oxydation. En effet, la relation entre

la cholestérine...................... $C^{52}H^{44}O^{2}$

et l'acide hyocholalique................ $C^{50}H^{40}O^{8}$

semble la même que celle qui existe entre

l'alcool propylique .... $C^6 H^8 O^2$

et l'acide oxalique .... $C^4 H^2 O^8$.

Dans les deux cas, cette relation entre l'alcool et l'acide est la suivante :

$$\text{Alcool} + O^8 - C^2H^2 - H^2O^2 = \text{Acide dérivé.}$$

Si l'on assignait à la cholestérine la formule $C^{50} H^{42} O^2$,

qui n'est pas improbable, la relation avec l'a-

cide hyocholalique .... $C^{50} H^{40} O^8$

serait encore plus étroite : ce serait celle de

l'alcool ordinaire .... $C^4 H^6 O^2$

à l'acide oxalique .... $C^4 H^2 O^8$.

Dans les deux derniers cas, la relation entre l'acide et l'alcool serait la suivante :

$$\text{Alcool} - H^4 + O^6 = \text{Acide dérivé.}$$

D'ailleurs l'acide cholalique, en perdant 2 équivalents d'eau, fournit un acide homologue de l'acide hyocholalique, et peut être susceptible d'être formé par son oxydation.

Ce qui donne quelque valeur à ces rapprochements de formules, c'est la coexistence dans la bile des corps qu'elles représentent, et surtout la formation d'un même produit d'oxydation caractéristique, l'acide cholestérique

$$C^{16} H^{10} O^{10},$$

soit au moyen des acides de la bile, soit au moyen de la cholestérine.

Indépendamment des relations spéciales que je viens de signaler entre la cholestérine et divers principes immédiats de l'économie animale, cette substance donne lieu à des rapprochements beaucoup plus généraux, par sa comparaison avec les séries fondamentales de la chimie organique.

3. La cholestérine peut être regardée comme le type d'une série d'alcools monoatomiques représentés par la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-8}O^{2}.$$

A cette série appartient également l'alcool cinnamique

$$C^{18}H^{10}O^{2}.$$

C'est, je crois, la série alcoolique la moins riche en hydrogène qui soit encore découverte.

A côté des alcools

$$C^{2n}H^{2n+2}O^{2},$$

les plus anciennement et longtemps les seuls connus, série dont on a étudié aujourd'hui neuf termes

$$(n = 1, 2, 3, 4, 5, 8, 16, 27, 30),$$

est venu se ranger l'alcool allylique ($n = 3$), seul exemple connu jusqu'ici de la série

$$C^{2n}H^{2n}O^{2}.$$

Je fournirai plus loin le premier exemple de la série

$$C^{2n}H^{2n-2}O^{2},$$

l'alcool campholique ($n = 10$).

Aucun terme de la série

$$C^{2n}H^{2n-4}O^{2}$$

n'est encore connu avec certitude (1).

Mais on a obtenu deux termes ($n = 7, 10$) de la série

$$C^{2n}H^{2n-6}O^{2}.$$

---

(1) Peut-être la phorone, $C^{18}H^{14}O^{2}$? Il faudrait l'éprouver par les méthodes de combinaison directe données dans ce Mémoire pour les composés campholiques, et notamment pour la préparation de l'éther camphol-stéarique.

Enfin à la présente série

$$C^{2n} H^{2n-8} O^2$$

se rattachent déjà deux termes ($n = 9, 26$).

Trois de ces alcools jouissent du pouvoir rotatoire : ce sont les alcools amylique, campholique et cholestérique.

Ce qui caractérise tous ces alcools, ce n'est point leur formule, qui peut appartenir et appartient souvent également à une multitude de corps isomères, mais c'est leur fonction chimique conforme à la définition générale des alcools que j'ai donnée au commencement de ce Mémoire.

Bien des termes inconnus parmi ces séries alcooliques pourront sans doute être découverts, en soumettant aux méthodes d'investigation exposées dans ce Mémoire, soit les diverses matières neutres cristallisables de nature cireuse ou résineuse, dont la fonction est encore inconnue, soit les produits neutres de leur saponification. Je signalerai particulièrement à cet égard l'ambréine. Les nombres fournis par l'analyse de Pelletier conduiraient à la formule brute

$$C^{50} H^{48} O^2 \text{ (1)},$$

ce qui en ferait un homologue de l'alcool campholique : les propriétés générales de l'ambréine ne me semblent pas s'écarter de cette analogie. S'il est vrai que l'idrialine renferme de l'oxygène ($C^{84} H^{28} O^2$?), comme semblent l'indiquer les analyses les plus récentes, celles de M. Bœdeker (2), elle mériterait d'être étudiée au même point de vue.

La cholestérine constitue un alcool remarquable par le nombre élevé d'équivalents de carbone contenus dans sa formule :

(1) PELLETIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LI, page 188 (1832).

Analyse :		Formule $C^{50} H^{48} O^2$.	
C (corrigé)....	82,2	C........	82,4
H...........	13,3	H.......	13,2
O............	4,5	O.......	4,4

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LII, page 100 (1844).

c'est l'une des matières organiques les plus complexes qui soient connues, parmi celles qui ne résultent point de l'union de principes plus simples. Les alcools cérotique, $C^{54}H^{56}O^2$, mélissique, $C^{60}H^{62}O^2$, et leurs dérivés, sont peut-être les seules substances organiques à équivalent bien déterminé qui puissent être rapprochées à cet égard de la cholestérine.

4. Cette complication même et la relation numérique entre le carbone et l'hydrogène de la cholestérine donnent lieu à quelques remarques importantes en ce qui touche les corps produits par ses décompositions. En effet ces corps, dans les limites de nos connaissances présentes, appartiennent à deux séries de dérivés tout à fait distincts et que peu de substances sont aptes à produire simultanément; dans les uns, le carbone et l'hydrogène sont unis à équivalents égaux ou à peu près, de même que dans le gaz oléfiant et dans l'acide acétique; dans les autres, au contraire, le carbone prédomine sur l'hydrogène, de même que dans la benzine et dans les corps qui s'y rattachent. Bref, la cholestérine, $C^{52}H^{44}O^2$, se comporte comme si elle se partageait dans les réactions en deux groupes distincts, correspondants à l'équation

$$C^{52}H^{44}O^2 = C^{2n}H^{2n} + C^{52-2n}H^{44-2n}O^2$$

et fournissant chacun leurs dérivés particuliers.

Ainsi la décomposition par la chaleur fournit, entre autres produits :

D'une part, un carbure polymère du gaz oléfiant et volatil à 140 degrés ($C^{18}H^{18}$?), du gaz oléfiant, C^4H^4, et du gaz des marais, C^2H^4;

Et d'autre part, un carbure volatil à 240 degrés, lequel semble être un homologue de la benzine ($C^{28}H^{22}$?), et un autre carbure, moins volatil et plus carboné encore (nC^3H?) (1).

(1) HEINTZ, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXVI, page 366 (1850).

L'oxydation par l'acide azotique forme à la fois :

D'une part, de l'acide acétique et des homologues, $C^{2n}H^{2n}O^4$,

Et d'autre part, de l'acide cholestérique, $C^{16}H^{10}O^{10}$, beaucoup moins hydrogéné.

Cette production simultanée de dérivés de la cholestérine appartenant à deux groupes fondamentaux distincts mérite d'être rapprochée de la formation de deux catégories de dérivés semblables et simultanés dans la décomposition de l'albumine et des matières azotées de nature analogue.

II. — Éthal :

$C^{32}H^{34}O^2$.

La nature de l'éthal, sa formule, le rôle qu'il joue vis-à-vis des acides gras dans le blanc de baleine, et ses analogies avec l'alcool, ont été établis d'abord par M. Chevreul (1); depuis, MM. Dumas et Peligot ont confirmé ces analogies en produisant avec l'éthal divers composés nouveaux, et notamment des éthers semblables à ceux de l'alcool ordinaire (2). Toutefois les éthers à oxacides organiques formés par l'éthal sont encore peu connus, malgré l'intérêt que présentent les combinaisons de ce corps avec les acides gras proprement dits, par leur identité avec les principes immédiats du blanc de baleine. Aussi ai-je cru utile, soit à ce point de vue, soit comme application de mes procédés synthétiques, de former quelques nouveaux éthers de l'éthal et notamment son composé stéarique. J'ai préparé les éthers stéarique, butyrique, acétique et benzoïque, de cet alcool. Je vais les décrire très-brièvement.

---

(1) *Recherches sur les corps gras d'origine animale*, page 171 (1823).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXII, page 5 (1836).

1. *Éthal stéarique :*

$$C^{68} H^{68} O^{4} = C^{32} H^{34} O^{2} + C^{36} H^{36} O^{4} - 2 HO.$$

L'éthal stéarique se prépare et se purifie exactement comme la cholestérine stéarique (*voyez* page 57). On termine par une cristallisation dans l'éther bouillant. C'est une très-belle substance, neutre, cristallisée en lamelles minces, larges et brillantes, semblables au blanc de baleine, presque insoluble dans l'alcool, même bouillant, fort soluble dans l'éther bouillant, mais peu soluble dans l'éther froid.

L'analyse de ce corps a fourni :

C.......	80,0
H.......	13,6

La formule

$$C^{68} H^{68} O^{4}$$

exige :

C.......	80,3
H.......	13,4

L'éthal stéarique fond entre 55 et 60 degrés ; par refroidissement, il cristallise en se solidifiant. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme blanche et sans laisser de cendres. Dans un tube, il se volatilise en devenant légèrement acide.

Saponifié par la chaux éteinte à 100 degrés, il se décompose avec une extrême lenteur : huit à dix jours au moins sont nécessaires pour le résoudre en acide stéarique et en éthal. L'opération terminée, on en constate les effets en isolant par l'éther l'éthal régénéré, puis en décomposant par un acide le savon calcaire.

La formation de l'éthal stéarique peut être considérée comme établissant la synthèse du blanc de baleine : car ce dernier corps se décompose par la saponification en for-

mant de l'éthal d'une part, et des acides margarique, oléique, etc., d'autre part, c'est-à-dire des acides gras analogues à l'acide stéarique et dont la combinaison directe avec l'éthal s'opérera sans plus de difficulté.

2. *Éthal butyrique :*

$$C^{40} H^{40} O^4 = C^{32} H^{34} O^2 + C^8 H^8 O^4 - 2 HO.$$

Ce corps se prépare comme la cholestérine butyrique, mais il est trop soluble dans l'alcool pour être privé entièrement d'éthal libre. Aussi n'ai-je pas cru devoir en faire l'analyse. J'ai seulement constaté qu'il est neutre, beaucoup plus fusible que l'éthal, miscible avec l'éther, mais non avec l'alcool, volatil en petite quantité sans décomposition bien sensible, combustible sans résidu. Les alcalis hydratés le saponifient lentement à 100 degrés, en régénérant de l'acide butyrique et de l'éthal.

3. *Éthal acétique :*

$$C^{36} H^{36} O^4 = C^{32} H^{34} O^4 + C^4 H^4 O^4 - 2 HO.$$

Ce corps se prépare comme le précédent; il n'a pas pu être privé d'éthal libre. Il est neutre, miscible à l'éther, volatil, combustible sans résidu. Les alcalis hydratés le saponifient lentement à 100 degrés, en régénérant de l'acide acétique et de l'éthal.

4. *Éthal benzoïque :*

$$C^{46} H^{38} O^4 = C^{32} H^{34} O^2 + C^{14} H^6 O^4 - 2 HO.$$

Ce corps se prépare comme la cholestérine benzoïque (*voyez* page 61); seulement les traitements alcooliques doivent être exécutés avec beaucoup plus de ménagements, parce qu'il est déjà très-sensiblement soluble dans l'alcool bouillant; aussi est-il nécessaire de sacrifier la plus grande partie du produit pour en purifier une petite quantité.

C'est un composé neutre, solide, blanc, très-fusible, extrêmement soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool.

L'analyse de ce corps a fourni :

C.......	80,1
H......	11,0

La formule

$$C^{46} H^{38} O^{4}$$

exige :

C.......	79,8
H.......	11,0

Saponifié par la chaux éteinte à 100 degrés, il se décompose lentement en produisant du benzoate de chaux et de l'éthal. L'opération finie, on reprend par l'eau, qui dissout le benzoate de chaux, puis par l'éther, qui dissout l'éthal régénéré.

III. — Méconine et principes divers.

J'ai soumis aux mêmes épreuves que l'éthal et la cholestérine un grand nombre de principes immédiats naturels choisis parmi les principes neutres et définis, qui ne sont point résolubles par simple dédoublement en deux principes distincts. Je citerai notamment la méconine, l'orcine, le camphre, le thymol, l'alizarine et les hydrates d'essence de térébenthine. Tous ces principes, à l'exception de l'orcine, appartiennent au groupe nombreux et important des composés organiques qui renferment 20 équivalents de carbone.

La méconine et l'orcine ont seules fourni quelques résultats.

1. Le camphre ne s'est pas combiné aux acides organiques en proportion sensible, ce qui s'explique parce qu'il n'est pas analogue aux alcools, mais aux aldéhydes, comme on le verra bientôt.

2. Le thymol et l'alizarine n'ont point donné de résultats

suffisamment définis : ces corps m'ont semblé appartenir à une fonction chimique particulière et non dénommée jusqu'ici, intermédiaire entre les acides et les alcools et participant des propriétés de ces deux groupes de composés. Ils se rapprochent à cet égard du corps désigné tour à tour sous les noms d'acide phénique et d'alcool phénique : $C^{20} H^{6} O^{2}$. Du reste, le thymol, $C^{20} H^{14} O^{2}$, est un homologue de ce dernier composé.

3. Quant aux hydrates d'essence de térébenthine, monohydrate, $C^{20} H^{17} O$, et tétrahydrate, $C^{20} H^{20} O^{4}$, ils n'ont formé aucune combinaison stable avec les acides. Je n'ai pas réussi davantage à obtenir un composé de cet ordre par voie de double décomposition, en opérant avec le bichlorhydrate $C^{20} H^{16}, 2\,HCl$ et le benzoate d'argent; la réaction s'opère aisément, mais elle ne fournit point de composé neutre analogue aux éthers et doué de quelque stabilité.

Cependant les relations qui existent entre

Le carbure.,............	$C^{20} H^{16}$,
Le tétrahydrate..........	$C^{20} H^{16}, 4\,HO$,
Et le bichlorhydrate......	$C^{20} H^{16}, 2\,HCl$,

me portent à regarder le tétrahydrate comme analogue à un alcool diatomique, et le bichlorhydrate comme son éther dichlorhydrique. Mais les éthers correspondants, à base d'oxacides, sont encore inconnus; ils seront probablement très-peu stables.

4. A ce même carbure.............	$C^{20} H^{16}$
répondent encore un monochlorhydrate	$C^{20} H^{16}, HCl$
et un alcool monoatomique véritable, le camphol........................	$C^{20} H^{16}, 2\,HO$,

comme on le verra tout à l'heure.

Mais l'état moléculaire du carbure dans ces derniers composés, correspondants au monochlorhydrate, et dans les premiers, qui répondent au bichlorhydrate, est tout à fait distinct; car, dans les premiers, il est privé du pouvoir ro-

tatoire, tandis qu'il conserve ce pouvoir dans les derniers.

---

5. L'orcine, $C^{14}H^{8}O^{4}$, se forme par le dédoublement de divers principes naturels contenus dans les lichens tinctoriaux, tels que les acides lécanorique, érythrique et évernique. L'analogie de ces dédoublements avec ceux qu'éprouvent les éthers, lors de la régénération des alcools, m'a conduit à faire quelques essais pour unir directement l'orcine avec les acides. Malheureusement, je n'ai pu poursuivre ces essais aussi loin que je l'aurais désiré, faute de matière première. Les résultats les plus nets ont été obtenus avec l'acide stéarique.

Orcine stéarique.

L'orcine stéarique se prépare en chauffant l'orcine et l'acide stéarique à 250 degrés, pendant quelques heures, dans un tube scellé à la lampe. On obtient un mélange d'orcine stéarique, d'orcine libre et d'acide stéarique non combiné. Pour éliminer l'orcine non combinée, on a traité le produit obtenu par l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci demeurât sans action sur le résidu. Cette eau évaporée dépose en effet de l'orcine cristallisée, ce qui prouve que la température de la réaction n'altère point l'orcine.

Le résidu insoluble dans l'eau a été soumis à l'action de la chaux éteinte et de l'éther, afin de séparer sous forme de stéarate de chaux l'acide demeuré libre, conformément aux méthodes déjà décrites. L'éther a dissous l'orcine stéarique presque pure. On l'a reprise par le sulfure de carbone, dans lequel l'orcine stéarique est très-soluble, tandis que l'orcine libre est à peu près insoluble dans ce dissolvant.

L'orcine stéarique demeure en définitive sous la forme d'une matière solide, cireuse, insipide, légèrement colorée, neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant,

soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone, insoluble dans l'eau.

Chauffée dans un tube, elle développe l'odeur de l'orcine, puis celle de l'acide gras, et finit par se volatiliser sans laisser de charbon. Elle brûle sans laisser de cendres. Exposée aux vapeurs ammoniacales, elle s'altère et prend une teinte rougeâtre.

Chauffée à 100 degrés pendant quelques jours avec l'eau et la chaux éteinte dans un tube scellé, elle se décompose complétement et forme de l'acide stéarique et une substance soluble dans l'eau et dans l'éther et colorable par les vapeurs ammoniacales. Toutefois je n'ai point réussi à faire recristalliser cette dernière substance; cette circonstance m'empêche d'affirmer son identité avec l'orcine, et même de donner la formule à laquelle semblent conduire les analyses de l'orcine stéarique.

6. La méconine, $C^{20} H^{10} O^{8}$, principe cristallisable contenu dans l'opium, jouit de la propriété de s'unir directement aux acides. J'ai formé ses combinaisons stéarique et benzoïque : elles ne se produisent qu'en petite quantité.

Méconine stéarique :

$$C^{92} H^{78} O^{12} = C^{20} H^{10} O^{8} + 2\, C^{36} H^{36} O^{4} - 4\, HO.$$

Ce corps se prépare en chauffant à 200 degrés pendant quelques heures la méconine avec l'acide stéarique. On sépare l'excès de méconine non combinée, en la dissolvant par l'action réitérée de l'eau bouillante; puis on enlève l'excès d'acide stéarique libre par la chaux éteinte et par l'éther.

On obtient ainsi un composé neutre, blanc, solide, très-fusible et pouvant demeurer longtemps liquide à la température ordinaire.

L'analyse de la méconine stéarique a donné :

C.......	75,3
H.......	11,2

La formule

$$C^{92} H^{78} O^{12}$$

exigerait :

C....... 76,0
H...... 10,8

Je n'ai pu contrôler cette formule par la saponification, faute de matière.

Méconine benzoïque.

Ce composé s'obtient en chauffant la méconine avec l'acide benzoïque à 200 degrés pendant huit à dix heures. On reprend la masse par l'éther, lequel dissout le composé neutre, l'acide benzoïque excédant et seulement un peu de méconine. On agite l'éther avec une dissolution de carbonate de potasse mélangée d'un peu d'alcali caustique, jusqu'à ce que l'éther ne présente plus de réaction acide, puis on filtre la solution éthérée et on l'évapore. On obtient le composé neutre mélangé avec un peu de méconine libre. On reprend par l'éther froid employé en petite quantité, lequel dissout aisément le composé neutre, mais agit à peine sur la méconine. On évapore l'éther, on reprend encore une fois le résidu par l'éther froid, ce qui sépare encore un peu de méconine, puis on fait bouillir le dernier produit avec une grande quantité d'eau, ce qui achève l'élimination de la méconine. Le composé neutre demeure indissous sous forme de gouttelettes huileuses.

Dissous dans l'alcool absolu avec addition d'acide chlorhydrique très-concentré, il développe au bout de quelques jours l'odeur de l'éther benzoïque.

Ces faits paraissent établir que la méconine est un principe analogue aux alcools, bien que son union directe avec les acides s'opère avec plus de difficulté que celle des alcools peu oxygénés.

La proportion notable d'oxygène contenue dans la formule de la méconine

$$C^{20} H^{10} O^{8}$$

mérite d'être remarquée. Cette proportion et l'analyse du composé stéarique semblent indiquer que la méconine est un alcool polyatomique, peut-être même tétratomique. Son éther tétrachlorhydrique, $C^{20} H^{6} Cl^{4}$, serait isomère avec le chlorure de naphtaline bichloré.

Cette opinion relative à la fonction de la méconine est conforme à la formation de cette substance, par suite de l'oxydation et du dédoublement simultanés de la narcotine (1).

Le corps désigné sous le nom de nitroméconine (2) est probablement son éther mononitrique

$$C^{20} H^{10} O^{8} + Az O^{5}, HO - 2 HO.$$

Mais les rapprochements les plus remarquables sont ceux
qui existent entre la méconine.......... $C^{20} H^{10} O^{8}$
et les produits de son oxydation, à savoir, le
corps désigné sous le nom d'acide opianique $C^{20} H^{10} O^{10}$,
et l'acide hémipinique.................. $C^{20} H^{10} O^{12}$.
Ces relations sont celles du gaz oléfiant, c'est-à-dire de
l'alcool déshydraté.................. $C^{4} H^{4}$,
vis-à-vis de l'aldéhyde................. $C^{4} H^{4} O^{2}$
et de l'acide acétique.................. $C^{4} H^{4} O^{4}$.

Si je compare ici à l'aldéhyde le composé

$$C^{20} H^{10} O^{10},$$

c'est qu'il me paraît en effet jouir de propriétés plus analogues à un aldéhyde qu'à un acide véritable. En effet, il échange directement 2 équivalents d'eau contre 2 équiva-

---

(1) WÖHLER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome L, page 1 (1844).

(2) ANDERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 107 (1856).

lents d'hydrogène sulfuré, s'unit à l'acide sulfureux, forme directement un composé amidé en présence de l'eau, et se transforme isomériquement avec une grande facilité, toutes propriétés analogues à celles des aldéhydes.

IV. — Camphre de Bornéo ou camphol : $C^{20}H^{18}O^{2}$.

Le camphre de Bornéo joue le rôle d'un alcool : je le désignerai, pour abréger, sous le nom d'*alcool campholique* ou *camphol* (1).

C'est le premier exemple d'une série d'alcools monoatomiques représentés par la formule générale

$$C^{2n}H^{2n-2}O^{2}.$$

La fonction de ce principe naturel était demeurée inconnue jusqu'ici ; je vais la démontrer par la formation directe de ses éthers stéarique, benzoïque et chlorhydrique.

Cette fonction s'accorde avec les relations de formules signalées autrefois par M. Dumas entre le camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^{2}$, et le carbure, $C^{20}H^{16}$ (2), et avec la formation artificielle du camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^{2}$, au moyen de l'oxydation du camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^{2}$, réalisée par M. Pelouze (3). Aussi ai-je tenté les transformations inverses et la production du camphol, tant au moyen du camphre ordinaire qu'au moyen de l'essence de térébenthine. J'ai poursuivi ces tentatives en me fondant surtout sur les considérations relatives à la similitude des états moléculaires. Sans ces considérations, toutes les recherches relatives aux carbures, $C^{20}H^{16}$, ou à leurs dérivés, principes

---

(1) J'ai opéré d'abord avec le camphre de Bornéo naturel que je dois à l'obligeance de M. de Vry ; et j'ai répété les mêmes essais avec le camphol artificiel.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome L, page 232 (1832).

(3) *Comptes rendus*, tome XI, page 369 (1841).

dont on connaît les états isomériques si multipliés, seraient poursuivies au hasard et ne réussiraient point, si ce n'est par accident.

J'ai été ainsi conduit à regarder le camphre ordinaire comme l'aldéhyde du camphol, et à le changer en effet en camphol en suivant la méthode par laquelle M. Cannizzaro a formé l'alcool benzoïque au moyen de l'aldéhyde correspondant. Cette méthode est, dans le cas actuel, d'une application beaucoup plus difficile.

Quant à la métamorphose de l'essence de térébenthine en camphre et en camphol, elle est fondée sur des expériences qui ne sont point encore tout à fait terminées : j'y reviendrai ailleurs. Je donnerai seulement ici la formation d'un dérivé commun à cette essence et au camphol, le monochlorhydrate cristallisé ou camphol chlorhydrique (1) :

$$C^{20}H^{17}Cl = C^{20}H^{16}, HCl = C^{20}H^{18}O^{2} + HCl - 2HO.$$

J'exposerai d'abord la formation synthétique du camphol au moyen du camphre ordinaire, puis je parlerai des éthers campholiques.

1. *Formation du camphol.*

Le camphol se prépare en chauffant le camphre avec une solution alcoolique de potasse ou de soude. Dans ces conditions, les éléments de l'eau se fixent sur le camphre, $C^{20}H^{16}O^{2}$, une portion de celui-ci s'enrichit en hydrogène et devient du camphol, $C^{20}H^{18}O^{2}$, tandis que l'autre portion gagne de l'oxygène et forme un acide particulier, l'*acide camphique* ($C^{20}H^{16}O^{4}$?), lequel demeure uni à la potasse qui en a provoqué la formation :

$$2C^{24}H^{16}O^{2} + 2HO = C^{20}H^{18}O^{2} + C^{20}H^{16}O^{4}.$$

(1) C'est le composé qui avait été désigné autrefois sous la dénomination inexacte de camphre artificiel.

L'expérience s'exécute, soit à 180 degrés, dans l'espace de quelques heures, soit à 100 degrés, dans l'espace de quelques semaines. Elle exige une purification systématique des produits obtenus, fondée sur la formation d'un composé défini, parce que la métamorphose du camphre en camphol n'est jamais complète.

Voici comment on l'effectue à 180 degrés, c'est-à-dire dans des conditions où la transformation est assez rapide, mais ne fournit que peu de produit, en raison des dimensions restreintes des vases dans lesquels la haute tension de vapeur de l'alcool à cette température oblige d'opérer.

Dans un tube de verre vert fermé par un bout, on introduit 10 grammes de camphre ordinaire et 5 grammes de potasse ou de soude pure; on étrangle l'extrémité ouverte du tube, et on l'étire de façon à la terminer par un entonnoir séparé lui-même du reste du tube par une portion effilée. On y verse 25 à 30 grammes d'alcool ordinaire, on scelle le tube à la lampe dans la partie effilée et on le chauffe dans un bain d'huile, entre 180 et 200 degrés, pendant huit à dix heures. On opère sur une douzaine de tubes simultanément.

L'opération terminée et les tubes refroidis, on les ouvre avec précaution : une très-faible proportion de gaz se dégage. On verse dans une grande quantité d'eau le liquide rougeâtre contenu dans les tubes et on agite vivement; on renouvelle deux ou trois fois l'eau par décantation. L'eau dissout l'alcool ordinaire, le camphate alcalin et l'excès d'alcali, tandis que le camphol, mélangé de quelques matières étrangères, surnage sous forme huileuse. Il ne tarde pas à se solidifier partiellement; on décante la liqueur aqueuse et on jette le reste sur un filtre : la portion solide demeure sous forme d'une matière camphrée, la portion huileuse, insoluble dans l'eau, traverse le filtre. On la distille, et on la divise ainsi en quatre portions distinctes : 1° de l'alcool, retenu jusque-là avec opiniâtreté; 2° une matière

camphrée cristallisable ; 3° un produit liquide et visqueux, volatil au-dessus de 230 degrés ; 4° un résidu non volatil à 280 degrés. La matière camphrée constitue le produit principal ; on la réunit à la matière semblable demeurée sur le filtre, on comprime le tout, puis on le sublime dans une petite fiole. On obtient ainsi le camphol mélangé avec un peu de camphre ordinaire.

Dans une opération, le rapport entre les éléments de ce mélange était le suivant :

9 parties de camphol et
1 partie de camphre non transformé (1).

A 100 degrés, au bout de cent soixante-dix heures, un huitième seulement du camphre est changé en camphol.

Pour séparer le camphol du camphre non transformé, on chauffe le mélange de ces deux corps à 200 degrés pendant quelques heures, dans des tubes scellés, avec deux fois son poids d'acide stéarique. Dans ces conditions, le camphre ordinaire ne forme pas de combinaison neutre, tandis que le camphol forme une grande quantité de camphol stéarique facile à isoler et à purifier (*voyez* p. 89). Cette combinaison, décomposée ensuite par la chaux sodée à 120 degrés, met en liberté le camphol pur dans son état définitif.

Pour obtenir ce dernier résultat, j'avais, dans mes premières expériences, isolé d'abord le camphol stéarique à l'état pur par l'emploi de la chaux et de l'éther, etc., comme il sera dit plus loin ; mais je me suis aperçu que cette méthode entraîne des pertes considérables, parce que le camphol stéarique, beaucoup moins stable que les éthers stéariques des alcools ordinaires, se décompose en partie durant

(1) *Voyez*, page 86, la méthode employée pour déterminer ces proportions relatives.

le traitement par la chaux et l'éther. Aussi ai-je préféré la marche suivante :

Après avoir retiré des tubes scellés le mélange de camphol stéarique, d'acide stéarique, de camphol et de camphre, on l'introduit dans une cornue tubulée que l'on chauffe au bain d'huile entre 160 et 180 degrés pendant quelques jours : le camphre et le camphol libres se subliment; on les enlève chaque jour, jusqu'à ce que la portion sublimée en quelques heures devienne insignifiante. Cette opération préalable a pour objet de recueillir le camphol non combiné (mélangé de camphre ordinaire). Pour aller plus vite, on pourrait la supprimer et procéder sur-le-champ à la suivante :

On verse le contenu de la cornue tubulée dans une capsule, et on chauffe la capsule dans une étuve vers 160 degrés en se gardant d'élever la température à 200 degrés ou au-dessus : par suite de cette opération, le reste du camphre et du camphol libres se volatilisent. Quand ils ont cessé de se manifester à l'odorat, on maintient encore la capsule à 160 degrés pendant quelques heures : elle ne renferme plus alors qu'un mélange d'acide stéarique libre et de camphol stéarique. On le verse dans une cornue tubulée et on y incorpore rapidement la moitié de son poids de chaux sodée réduite en poudre fine; puis on chauffe la cornue au bain d'huile à 120 degrés pendant quelques heures : le camphol stéarique se trouve décomposé en stéarate de chaux fixe et en camphol libre et pur, corps volatil, lequel se sublime dans le col de la cornue et peut être recueilli aisément.

La proportion du camphol ainsi obtenu en définitive, après cette longue suite de purifications, n'a point dépassé un vingtième du poids du camphre employé. La proportion formée est très-supérieure, comme on peut le conclure des nombres cités plus haut, mais la plus grande partie se perd dans les purifications; d'ailleurs la combinaison avec

l'acide stéarique est très-incomplète, comme le prouvent des nombres qui seront cités tout à l'heure.

Voici l'analyse du camphol artificiel :

C	77,6
H.	11,6

La formule

$$C^{20}H^{18}O^{2}$$

exige :

C.......	77,9
H.......	11,7

Le camphol artificiel présente les propriétés les plus essentielles du camphol naturel au point de vue chimique, car il possède la même composition et le même équivalent; il forme de même des éthers campholiques, en s'unissant aux acides, et du camphre, en s'oxydant.

Au point de vue physique, c'est de même une matière camphrée, cristalline, transparente, blanche, friable, douée d'une ténacité caractéristique, facilement sublimable à la température ordinaire, douée d'une odeur spéciale, qui rappelle à la fois celle du camphre et celle de la poussière, ou plutôt de la moisissure. Il est volatil un peu au-dessous de 220 degrés, et son point de fusion est peu éloigné de son point d'ébullition.

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool. Sa solution alcoolique, précipitée par l'eau, fournit une liqueur qui retient une proportion considérable de camphol, parfois même la presque totalité. Mais on peut recueillir ce dernier en agitant la liqueur filtrée avec une petite quantité d'éther que l'on évapore ensuite très-rapidement. — Voici des nombres à cet égard : 2 grammes de camphol dissous dans 10 grammes d'alcool absolu ont été précipités par 100 grammes d'eau; au bout de trois jours, le dépôt formé a été recueilli : il pesait $1^{gr},2$. La liqueur a été agitée avec de l'éther, et celui-ci évaporé a fourni encore $0^{gr},6$ de camphol.

Le camphol est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique fumant; il s'y dissout mieux que son éther chlorhydrique, mais beaucoup moins bien que le camphre ordinaire.

La seule différence entre le camphol naturel et le camphol artificiel réside dans les pouvoirs rotatoires. En effet, celui du camphol artificiel est supérieur d'un quart environ à celui du camphol naturel.

Voici les nombres :

p = 2gr,090 de camphol, préparé à 200 degrés, ont été dissous dans une proportion d'alcool absolu telle, que le mélange occupait

V = 15cc,0.

On a introduit la dissolution dans un tube de 200 millimètres = l.

La déviation de la teinte de passage a été trouvée :

Première série (six couples de lectures alternées).		+12°,5
Seconde série.	»	+12°,5

d'où, pouvoir rotatoire du camphol artificiel :

$$(\alpha)_j = \alpha_j \times \frac{V}{pl} = +12°,5 \frac{15}{2,09 \times 2} = +44°,9.$$

Or, d'après M. Biot (1), le pouvoir rotatoire du camphre de Bornéo est égal à

$$(\alpha)_j = \alpha_j \frac{1}{l\varepsilon\delta} = +9°,3 \times \frac{1}{2,66 \cdot \frac{4}{30+4} \times 0,888} = +33°,4.$$

Il existe encore deux autres isomères du camphol, à savoir : le camphol de garance (2), lequel possède un pouvoir rotatoire égal à celui du camphol de Bornéo, mais de signe contraire, et le camphol de succin, dont le pouvoir rotatoire est le dixième environ de celui du camphol artificiel.

Ces nombres indiquent l'existence de plusieurs camphols

(1) *Comptes rendus*, tome XI, page 371 (1841).

(2) JEANJEAN, *Comptes rendus*, tome XLII, page 858 (1856).

isomériques, dont toutes les propriétés physiques et chimiques sont identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire. J'ai déjà signalé un cas d'isomérie tout à fait analogue entre les monochlorhydrates cristallisés des carbures $C^{20}H^{16}$ (1). Or ces monochlorhydrates jouissent de la même composition et des mêmes propriétés que les éthers chlorhydriques du camphol; de plus le pouvoir rotatoire du camphol subsiste dans son éther chlorhydrique; enfin le camphol artificiel examiné plus haut jouissait d'un pouvoir rotatoire propre, bien qu'il eût passé par une combinaison avec l'acide stéarique. Dès lors on est conduit à penser qu'à chaque camphol isomère répond toute une série d'éthers correspondants, isomères avec les éthers semblables des autres camphols. La multitude de ces cas d'isomérie paraît d'ailleurs illimitée, car on n'aperçoit aucune relation simple ou nécessaire, soit entre les pouvoirs rotatoires des divers camphols, soit entre ceux des divers monochlorhydrates. Je rappellerai que j'ai signalé un cas d'isomérie analogue, mais plus étendu encore, et indépendant des pouvoirs rotatoires, entre la mannitane, la dulcinane, la pinite, la quercite (2), et entre les dérivés de ces quatre alcools polyatomiques.

La diversité d'origine du camphol sécrété par le *Dryalabanops camphora* et de ceux qui se trouvent dans l'alcool de garance et dans le succin, de plus, les relations semblables à celles de l'alcool vis-à-vis du gaz oléfiant que le camphol présente vis-à-vis des carbures, $C^{20}H^{16}$, si répandus dans la végétation, me portent à penser que le camphol est plus commun dans la nature qu'on ne l'a pensé jusqu'à présent. On l'aura sans doute confondu plus d'une fois avec le camphre ordinaire, auquel il est si analogue par ses apparences physiques. D'ailleurs, certains de ses éthers forment des principes immédiats contenus dans diverses substances

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, pages 26 et 39 (1854).

(2) *Comptes rendus*, tome XLI, page 452 (1855).

naturelles ; c'est ainsi que dans des recherches que je poursuis en commun avec M. Buignet, nous avons obtenu du camphol en saponifiant le succin.

Bref, il y a lieu de rechercher l'existence de cet alcool dans toutes les substances qui forment du camphre sous l'influence de l'acide azotique. Pour faciliter de semblables recherches et permettre de reconnaître avec certitude la présence du camphol, de le distinguer et au besoin de l'isoler du camphre ordinaire, je vais décrire quelle marche il convient de suivre.

Pour reconnaître la présence du camphol à l'état pur ou mélangé de camphre ordinaire, on enferme la matière camphrée que l'on se propose d'étudier dans un tube scellé, avec de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée, et on chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures. Cela fait, on isole la matière insoluble dans l'eau, on la lave avec une eau alcaline, on la dissout dans une petite quantité d'éther que l'on agite avec de la potasse et que l'on évapore ensuite ; on sèche le produit dans le vide et on y dose le chlore en le décomposant au rouge par la chaux pure. Il ne faut point le sublimer avant ce dosage, sous peine d'opérer une décomposition partielle. Dans ces conditions, le camphol se change entièrement en camphol chlorhydrique, $C^{20}H^{17}Cl$, lequel renferme 20,6 de chlore, tandis que le camphre ordinaire demeure sensiblement inaltéré. On peut donc, de la proportion de chlore ainsi fixée sur la matière camphrée, conclure la présence et même la proportion du camphol qu'elle renferme.

Si l'on soumet à la même épreuve le camphre ordinaire, on trouve cependant qu'il fixe près de 1 centième de chlore. Mais la faible proportion de chlore ainsi fixée me paraît due, non au camphre lui-même, mais à une trace de camphol qui s'y trouve mélangée dans le produit naturel lui-même. En effet, il suffit de faire bouillir le camphre avec l'acide azotique pendant quelques minutes, de façon à

oxyder le camphol qu'il renferme, pour enlever au camphre ainsi purifié la propriété de fixer aucune trace d'acide chlorhydrique. On peut encore arriver à la même conclusion d'une autre manière, en constatant que la proportion du chlore ainsi fixé n'augmente pas sous l'influence d'une action plus prolongée de l'acide chlorhydrique. J'ai conservé pendant plus de quatre ans le composé liquide instable que le camphre produit en s'unissant au gaz hydrochlorique sec. Ayant ensuite détruit ce composé par la simple affusion de l'eau, j'ai trouvé que le camphre régénéré renfermait seulement la même proportion de chlore que le camphre primitif peut fixer tout d'abord. Ce fait s'accorde avec le précédent pour indiquer que la fixation de chlore s'opère sur une portion de matière accidentelle et distincte de la masse principale.

Quoi qu'il en soit, la proportion de chlore fixée répond au camphol et permet d'en estimer la proportion relative. Mais cette méthode ne permet point d'isoler cette substance à l'état pur. Pour y parvenir, il faut chauffer à 200 degrés le mélange qui la contient avec l'acide stéarique, puis procéder comme il a été dit pour la purification du camphol. Si l'on réalise cet essai dans un but qualitatif, il est utile d'extraire d'abord le camphol stéarique à l'état de pureté, puis de le décomposer séparément à 120 degrés par la chaux sodée pour régénérer le camphol; une telle marche fournit un caractère de plus et, par conséquent, augmente la certitude. La régénération du camphol au moyen de son éther stéarique fournit un caractère extrêmement sensible en raison de la réapparition et de l'aspect du camphol. Il suffit d'introduire quelques milligrammes de camphol stéarique au fond d'un tube, d'y ajouter un fragment de chaux sodée, puis de chauffer au bain d'huile à 120 degrés pendant quelques heures, pour obtenir un sublimé caractéristique.

Enfin, pour rechercher l'existence d'un éther campholique dans un produit non volatil, on peut encore faire bouillir ce produit avec de la potasse; on condense l'eau

qui distille : le camphol régénéré se sublime simultanément. On l'isole, on en détermine les propriétés et surtout l'aptitude à s'unir à l'acide stéarique en formant un composé neutre.

Je vais maintenant exposer les résultats fournis par l'étude des éthers du camphol.

Le camphol, chauffé à 100 degrés avec l'acide chlorhydrique, à 200 degrés avec les acides organiques, benzoïque, stéarique, etc., s'y combine avec facilité. Dans le premier, la combinaison est intégrale ; dans le second, on sépare l'excès d'acide libre, puis on maintient le composé neutre dans une étuve à 150 degrés pendant une demi-journée : le camphol demeuré libre se volatilise. Lorsque la matière est privée de toute odeur de camphre, même à 150 degrés, l'éther peut être regardé comme pur. Ce procédé s'applique surtout aux éthers presque fixes ; les éthers volatils pourraient sans doute être isolés par la distillation.

Les éthers campholiques sont neutres, incolores, plus fusibles que le camphol, les uns liquides, les autres cristallisables. L'éther ou l'alcool les dissolvent aisément ; ils sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que les éthers correspondants de l'éthal et de la cholestérine.

Ils peuvent se représenter par la combinaison de 1 équivalent de camphol et de 1 équivalent d'hydracide ou d'oxacide hydraté, avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$C^{20}H^{18}O^2 + \text{Acide} - 2HO,$$

ou par l'union intégrale du carbure $C^{20}H^{16}$ avec l'hydracide ou l'oxacide hydraté :

$$C^{20}H^{16} + \text{Acide}.$$

Les alcalis les décomposent, avec régénération des acides correspondants et du camphol. Cette décomposition est beaucoup plus facile que celle des éthers éthaliques ou cholestériques.

2. *Camphol stéarique :*

$$C^{56} H^{52} O^{4} = C^{20} H^{18} O^{2} + C^{36} H^{36} O^{4} - 2 HO.$$

Le camphol stéarique se prépare en chauffant l'acide stéarique et le camphol à 200 degrés pendant huit à dix heures dans un tube scellé. Il se sépare de l'eau dans la pointe des tubes, tandis que les deux corps primitifs forment un mélange intime et une dissolution réciproque ; au contraire le camphre ordinaire et l'acide stéarique, dans les mêmes conditions, forment deux couches distinctes, chacune saturée de l'autre principe. — On traite par la chaux éteinte et par l'éther avec ménagement et célérité, ce qui sépare l'acide stéarique libre et laisse un mélange de camphol libre et de camphol stéarique. On maintient ce mélange dans une étuve, à 150 degrés, pendant une demi-journée, jusqu'à ce qu'il ne possède plus, même à chaud, aucune odeur camphrée ; on prolonge encore l'action de la chaleur pendant quelques heures : on obtient ainsi le camphol stéarique.

Récemment préparé, c'est une huile neutre vis-à-vis du tournesol dissous dans l'alcool bouillant ; elle est visqueuse, incolore, inodore, peu soluble dans l'alcool froid, mais fort soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther, volatile sans laisser de cendres.

Au bout de quelques jours, ou même de quelques mois seulement, le camphol stéarique se solidifie et se change en une belle masse cristallisée.

Chauffé à 250 degrés pendant quelques heures, soit dans un tube ouvert, soit dans un tube scellé, il n'éprouve aucune altération sensible.

L'analyse de ce corps a fourni :

Camphol stéarique préparé avec le camphol naturel.

	1re préparation.		2e préparation.
C.......	79,5	C.......	79,8
H.	12,7	H.	12,0

Camphol stéarique préparé avec le camphol artificiel.

C.......	80,1
H......	12,7

La formule

$$C^{56} H^{52} O^{4}$$

exige :

C.......	80,0
H......	12,4

Ayant souvent eu recours au camphol stéarique pour purifier le camphol, j'ai cherché dans quel rapport pondéral le camphol et l'acide stéarique s'unissaient à 200 degrés dans les conditions de mes expériences, et quelles étaient les pertes éprouvées durant l'extraction du camphol stéarique. Voici comment on arrive à ces résultats par des méthodes analytiques susceptibles d'une application très-générale.

Après avoir chauffé ensemble à 200 degrés des poids déterminés de camphol pur et d'acide stéarique, le tube renferme un mélange de camphol stéarique, de camphol libre et d'acide stéarique libre. On pèse une certaine quantité de ce mélange, $0^{gr},200$ environ, et on l'expose dans l'étuve à 150 degrés, jusqu'à ce que son poids ne change plus sensiblement dans l'espace d'une demi-heure. La perte de poids représente le camphol non combiné. — On dissout le résidu dans l'alcool bouillant, on ajoute à l'alcool quelques gouttes de tournesol et on dose l'acide libre avec de l'eau de baryte titrée. Ce dosage réclame certaines précautions délicates que l'usage indique; elles ont pour objet spécial de maintenir en dissolution simultanée l'acide gras et le tournesol. — On connait dès lors le poids de l'acide libre; la différence représente le camphol stéarique.

En opérant ainsi sur un mélange formé primitivement de 1 partie de camphol et de 2 parties d'acide stéarique,

j'ai obtenu, après la réaction à 200 degrés, sur 100 parties :

Camphol stéarique.....	31,0
Camphol libre.........	14,0
Acide stéarique libre....	55,0

Cette proportion de camphol stéarique renferme, d'après sa formule, 11,3 de camphol combiné.

On voit donc que sur 100 parties de camphol primitif, 45 environ sont entrées en combinaison, et sur 100 parties d'acide stéarique, 27,6 se sont combinées. — Ce qui empêche la combinaison de se produire complétement, c'est la présence de l'eau, produit nécessaire de cette combinaison, et cependant apte à la décomposer en ses éléments, si l'on en change la proportion relative. J'ai déjà développé ces deux influences antagonistes de l'eau formée dans la réaction même, à l'occasion de la production des corps gras neutres et des éthers (1).

Si l'on essaye d'extraire le camphol stéarique à l'état pur, par l'emploi de la chaux éteinte et de l'éther, une portion plus ou moins considérable se trouve décomposée. Cette portion varie évidemment suivant les conditions de l'expérience : dans mes préparations, j'ai constaté qu'elle oscillait entre la moitié et les deux tiers du camphol stéarique formé. C'est là une nouvelle preuve du peu de stabilité du camphol stéarique : elle est d'autant plus frappante, que dans les mêmes conditions la stéarine n'est pas sensiblement décomposée ; j'ai reconnu ce dernier fait par des épreuves directes, en formant des mélanges à proportions connues, et en comparant les dosages obtenus par différence au moyen d'un essai alcalimétrique, aux dosages directs opérés en séparant l'acide par la chaux et l'éther.

Le camphol stéarique, saponifié par la chaux à 120 degrés, régénère du camphol qui se sublime, et de l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 444 (1854).

stéarique, lequel demeure uni à l'alcali, et peut être isolé en décomposant le sel formé par l'acide chlorhydrique. On reproduit ainsi, sous leur forme première, les deux générateurs du camphol stéarique.

3. *Camphol benzoïque :*

$$C^{34} H^{32} O^{4} = C^{20} H^{18} O^{2} + C^{14} H^{6} O^{4} - 2HO.$$

Ce corps se prépare en chauffant l'acide benzoïque avec le camphol à 200 degrés pendant huit à dix heures. On sépare l'excès d'acide benzoïque par le carbonate de potasse et la potasse, comme il a été dit à la cholestérine benzoïque (p. 61), puis l'excès de camphol, en suivant la même marche que pour le camphol stéarique.

On obtient une huile neutre, incolore, inodore, soluble dans l'éther et même dans l'alcool froid.

Chauffé à 120 degrés avec la chaux sodée, le camphol benzoïque régénère rapidement le camphol qui se sublime et l'acide benzoïque qui demeure uni à l'alcali.

4. *Camphol chlorhydrique :*

$$C^{20} H^{17} Cl = C^{20} H^{18} O^{2} + HCl - 2HO.$$

Le camphol chlorhydrique se prépare en introduisant dans un tube du camphol avec huit à dix fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. On scelle le tube et on le chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures; puis on ouvre le tube, on isole, on lave le camphol chlorhydrique avec une eau alcaline et on le fait recristalliser au besoin dans l'alcool.

Le composé obtenu est neutre; il possède l'aspect, la cristallisation, l'odeur et la plupart des propriétés physiques du monochlorhydrate cristallisé, $C^{20} H^{16}$. HCl, désigné autrefois sous le nom impropre de camphre artificiel. Sa composition est la même, car il renferme

Cl. 20,0

La formule

$$C^{20} H^{17} Cl$$

exige :

Cl. 20,6

Ce composé dévie à droite le plan de polarisation ; son pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible que celui du camphol primitif.

Chauffé, il fond, puis il se sublime en perdant un peu d'acide chlorhydrique.

Il se combine à froid avec le bichlorhydrate cristallisé d'essence de térébenthine, $C^{20} H^{16}. 2 HCl$, et forme immédiatement un composé fusible à la chaleur de la main : j'ai montré ailleurs (1) que la formation de ce composé est un caractère spécial au monochlorhydrate solide d'essence de térébenthine, $C^{20} H^{16}. HCl$.

Ce monochlorhydrate et le camphol chlorhydrique sont isomères et presque identiques ; leur pouvoir rotatoire constitue la seule différence essentielle.

Ceci m'a conduit à tenter de transformer le monochlorhydrate solide d'essence de térébenthine en camphol en le chauffant à 180 degrés avec une solution alcoolique de soude. Mais l'expérience, exécutée dans les mêmes conditions où le camphre se change en camphol, et simultanément, n'a donné lieu à aucune décomposition sensible. L'alcool renfermait à peine des traces de chlore ; et le composé camphré, précipité par l'eau de sa dissolution, retenait 19,6 de chlore, c'est-à-dire à peu près la quantité normale.

Voici encore quelques faits relatifs à la production du camphol chlorhydrique : ils ne sont pas sans intérêt au point de vue du mécanisme qui préside à la formation de cette combinaison. Elle ne s'opère nettement que dans les conditions décrites ci-dessus. En effet, le camphol, légèrement chauffé dans un courant de gaz chlorhydrique conti-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 228 (1853).

nué pendant quelques heures, a retenu seulement 4 pour 100 de chlore. Le même camphol a été dissous dans l'alcool et celui-ci saturé à froid de gaz chlorhydrique. Même après vingt-quatre heures, le camphol avait fixé seulement 6,8 centièmes de chlore. Pour former le camphol chlorhydrique, il est donc nécessaire de faire agir à 100 degrés pendant plusieurs heures une solution aqueuse saturée de gaz chlorhydrique.

Le camphol, mis en contact avec cette solution, se liquéfie aussitôt, probablement par suite de la formation d'un premier composé peu stable. Mais le vrai camphol chlorhydrique n'existe point encore en ce moment; car si on lave le produit à grande eau, il se solidifie et retient seulement 1,2 centième de chlore. Ces dernières propriétés appartiennent également au camphol naturel et au camphol artificiel. Elles prouvent la nécessité du temps et de la chaleur pour opérer la combinaison chlorhydrique. On a vu plus haut comment la formation de cette combinaison permettait d'opérer l'analyse qualitative et quantitative d'un mélange de camphre et de camphol.

5. *Acide camphique :*

$C^{20} H^{16} O^{4}$?

Cet acide se forme en même temps que le camphol dans la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur le camphre. Quand la réaction est accomplie, si l'on veut isoler l'acide camphique, on traite d'abord par l'eau le contenu des tubes; le camphre et le camphol se précipitent, tandis que le camphate de potasse demeure en dissolution. On évapore la liqueur aqueuse; l'alcool étant chassé, on laisse refroidir la liqueur et on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dilué, de façon à saturer la potasse presque exactement; la liqueur doit conserver cependant une légère réaction alcaline, due au carbonate de potasse plutôt qu'à

l'alcali libre. On continue l'évaporation, on sépare par cristallisations successives le sulfate de potasse, et finalement on traite par l'alcool, lequel dissout le camphate de potasse, à l'exclusion du sulfate et du carbonate. On évapore la solution alcoolique au bain-marie, et on reprend le résidu une seconde fois par l'alcool. Celui-ci chassé, le camphate demeure sous la forme d'un sirop incristallisable et déliquescent, quoique susceptible d'être amené à l'état solide. L'addition de l'acide sulfurique dilué à ce sirop, en sépare l'acide camphique, sous la forme d'une matière résineuse presque solide, plus ou moins colorée, plus lourde que l'eau, peu ou point soluble dans l'eau, mais fort soluble dans l'alcool. Cet acide n'a pas paru offrir des garanties de pureté suffisantes pour être analysé.

Si cet acide mieux purifié répond à la formule

$$C^{20} H^{16} O^{4},$$

comme il est probable, l'acide sorbique, $C^{12} H^{8} O^{4}$, récemment découvert par M. Hofmann, serait son homologue.

Chauffé, l'acide camphique brut fournit d'abord un produit oléagineux semblable aux huiles peu volatiles de résine, puis un sublimé cristallin qui n'est point de nature acide, enfin un liquide goudronneux ; dans la cornue demeure un charbon poreux et boursouflé.

Traité par l'acide nitrique bouillant, il se change en un composé nitré ; mais il n'a point paru fournir d'acide camphorique.

Voici quelques réactions de son sel de soude :

Sa solution concentrée précipite les sels d'argent, de cuivre, de plomb, de zinc, de fer (peroxyde et protoxyde) ; elle paraît sans action sur les sels terreux proprement dits. Les précipités précédents sont solubles dans l'acide acétique ; ils sont même solubles dans une grande quantité d'eau, à peu près à la façon des borates : la solution du camphate alca-

lin très-dilué ne précipite aucun sel métallique, sauf peut-être l'azotate d'argent.

Les camphates de soude et de potasse sont presque insolubles dans une liqueur alcaline concentrée : aussi, durant l'évaporation de la liqueur très-alcaline où ils se sont formés tout d'abord, ces sels finissent par se séparer sous forme de savons résineux, facilement redissolubles dans l'eau pure.

Les faits qui viennent d'être exposés établissent la fonction véritable du camphre de Bornéo, et les relations qu'il présente vis-à-vis du camphre ordinaire et vis-à-vis du camphène, $C^{20}H^{16}$.

En effet, à la série des dérivés de l'alcool répondent terme pour terme les dérivés semblables du camphre de Bornéo :

I. *Série éthylique.*

1.	Alcool éthylique.......	$C^4H^6O^2$,
2.	Éthers........... ..	$C^4H^6O^2$ + acide — 2HO,
3.	Éther éthylstéarique....	$C^4H^6O^2 + C^{36}H^{36}O^4$ — 2HO,
4.	Éther éthylchlorhydrique	C^4H^5Cl,
5.	Aldéhyde éthylique.....	$C^4H^4O^2$,
6.	Acide acétique.........	$C^4H^4O^4$,
7.	Acide oxyglycollique. ..	$C^4H^4O^8$,
8.	Gaz oléfiant ou éthylène.	C^4H^4.

II. *Série campholique.*

1.	Alcool campholique....	$C^{20}H^{18}O^2$,
2.	Éthers.............	$C^{20}H^{18}O^2$ + acide — 2HO,
3.	Camphol stéarique.	$C^{20}H^{18}O^2 + C^{36}H^{36}O^4$ — 2HO,
4.	Camphol chlorhydrique.	$C^{20}H^{17}Cl$,
5.	Aldéhyde campholique (camphre).........	$C^{20}H^{16}O^2$,
6.	Acide camphique (?)....	$C^{20}H^{16}O^4$,
7.	Acide camphorique.....	$C^{20}H^{16}O^8$,
8.	Camphène............	$C^{20}H^{16}$.

Ce ne sont point là d'ailleurs de simples rapprochements de formules, toujours plus ou moins arbitraires, mais des comparaisons fondées sur les transformations expérimentales.

Dans les deux séries, les fonctions chimiques et les métamorphoses sont tout à fait parallèles ; les différences résultent surtout de la stabilité, beaucoup plus faible dans les composés campholiques que dans les composés éthyliques.

Le camphol est le type d'une série d'alcools représentée par la formule

$$C^{2n} H^{n-2} O^2.$$

Il serait possible que l'ambréine représentât un terme plus élevé de cette série : $C^{50} H^{48} O^2$.

La série campholique présente un intérêt tout particulier par ses relations avec divers composés naturels, tels que le camphre de Bornéo, le camphre, et surtout l'essence de térébenthine et ses isomères. En effet, les éthers campholiques peuvent se représenter par l'union des acides hydratés et des hydracides avec le carbure $C^{20} H^{16}$, c'est-à-dire avec ce carbure si répandu dans la nature et dont les états isomériques multiples constituent la plupart des essences végétales. A ce même carbure semblent se rattacher presque toutes les autres essences oxygénées : mais sa faible stabilité ne le rend guère apte jusqu'ici aux métamorphoses simples et directes, propres à opérer la formation artificielle des essences. Au contraire, les liens que le présent Mémoire établit entre ce carbure et l'alcool campholique étendent singulièrement à cet égard le champ de nos espérances : car on sait combien sont délicates et variées les métamorphoses auxquelles se prête un alcool. Seulement, il est essentiel de remarquer ici l'introduction dans ces problèmes d'un élément nouveau, à peine sensible dans l'étude des alcools plus simples, je veux parler des modifications moléculaires si nombreuses et si faciles à produire que peuvent offrir tous ces composés.

Quoi qu'il en soit, les résultats relatifs au camphol, à la cholestérine, à la méconine, etc., joints à ceux que j'ai déjà obtenus sur les matières sucrées envisagées comme alcools polyatomiques, tendent à faire rentrer la plupart des matières ternaires oxygénées dans un petit nombre de groupes fondamentaux : acides, alcools, aldéhydes et corps conjugués formés par l'union réciproque de ces principes, telles sont les catégories auxquelles on doit chercher désormais à rattacher la plupart des principes organiques terniaires oxygénés.

C'est ainsi que les méthodes d'analyse deviennent chaque jour plus étendues et plus précises : elles permettent de donner aux investigations une base définie, et d'en réduire les résultats sous un petit nombre de points de vue très-féconds et très-généraux.

Ces points de vue, fondés sur l'analyse, conduisent à la synthèse. En effet, on sait que les composés azotés résultent de l'union de l'ammoniaque ou de l'acide azotique avec les principes oxygénés : ces principes oxygénés peuvent à leur tour être formés au moyen des alcools dans un grand nombre de cas, sinon dans tous; enfin, la synthèse, aujourd'hui réalisée, des alcools au moyen des carbures d'hydrogène, ramène en principe la synthèse de tous les composés organiques à celle des carbures d'hydrogène, c'est-à-dire à une synthèse dont les bases définitives reposent maintenant sur l'expérience : car le gaz des marais, le gaz oléfiant, le propylène, le butylène, l'amylène, la benzine, la naphtaline, etc., ont été formés avec les éléments.

NOTE SUR LES EFFETS ÉLECTRIQUES PRODUITS SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

M. Grove a publié, dans le numéro de décembre 1858 du *Philosophical Magasine*, une Note relative à l'influence de la lumière sur les électrodes de platine polarisées; après avoir dit qu'il s'était servi du galvanomètre pour reconnaître les effets chimiques de la lumière, il entre dans des détails d'expériences faites l'année dernière et suivant lesquelles la lumière peut exercer une influence sur des lames de platine polarisées, plongées dans de l'eau acidulée et en relation avec les deux extrémités d'un multiplicateur. Dans ce cas, suivant l'auteur, la polarisation primitive des lames de platine est augmentée, et l'effet produit ne semble pas dû à une action calorifique qu'exerceraient les rayons solaires. M. Grove fait remonter en 1843, à une séance faite à l'Institution royale de Londres, la première publication des résultats de l'expérience dans laquelle il a employé une lame d'argent iodurée et qui lui a suggéré l'idée des recherches actuelles.

Or l'expérience faite en 1843 par M. Grove n'était que la reproduction de l'une de celles que j'avais faites en 1839, quatre années auparavant (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. IX, p. 561), et qui m'a conduit à la construction de l'actinomètre électro-chimique décrit en 1841 (*Bibliothèque universelle de Genève*, nouvelle série, t. XXXV, p. 138), puis employé à diverses reprises pour étudier le rayonnement chimique de la lumière (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 257, et t. XXXII, p. 176). D'un autre côté, M. Grove, dans son nouveau travail, reproduit en partie les faits que j'ai observés il y a vingt ans; et comme il n'a pas parlé de mes recherches faites antérieurement aux siennes et dont les résul-

tats ont été insérés dans ce recueil, je vais rappeler en peu de mots les résultats auxquels j'étais parvenu, d'autant plus qu'à l'époque où ces expériences furent faites, c'était la première fois que l'on obtenait des effets électriques sous l'action de la lumière.

Le premier Mémoire relatif à ce sujet fut lu à l'Académie des Sciences le 30 juillet 1839 (*Comptes rendus*, t. IX, p. 145). Dans ce travail, j'avais pour but de montrer que l'action chimique exercée entre deux liquides conducteurs sous l'action de la lumière pouvait donner lieu à un courant électrique; mais ayant observé que les lames métalliques servant d'électrodes étaient influencées directement par les rayons solaires, je fis de nouvelles recherches pour étudier l'action des rayons solaires sur des lames de différents métaux plongés dans divers liquides, et le résumé des observations fut lu à l'Académie des Sciences le 4 novembre de la même année (*Comptes rendus*, t. IX, p. 561). Du reste, le travail complet fut publié l'année suivante dans une Thèse soutenue devant la Faculté des Sciences de Paris le 4 août 1840 et intitulée : *Des effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière solaire.*

Voici quelles sont les conclusions de ces recherches :

1°. Lorsque deux lames de platine plongées dans un liquide conducteur sont en relation avec les deux extrémités d'un galvanomètre très-sensible, et que l'on vient à exposer l'une des lames à l'action des rayons solaires, il se manifeste aussitôt un courant électrique accusé par le galvanomètre, lequel cesse quand les rayons lumineux cessent de frapper la lame; l'action exercée sur l'autre lame donne lieu à un effet semblable, le sens du courant ainsi que son intensité dépendant de la nature acide ou alcaline du liquide conducteur.

2°. L'effet électrique produit dépend probablement d'une action spéciale exercée par le rayonnement et non de l'élévation de température qui résulterait de ce que les rayons

solaires échauffent inégalement les lames de platine, car l'action des différentes parties du spectre solaire, de même que l'analyse faite avec des écrans de verre coloré, prouve que c'est la partie bleue et violette du spectre qui agit pour produire cet effet et non la partie rouge.

3°. Lorsque les lames de platine ou d'or sont très-propres et ont été chauffées au rouge à plusieurs reprises et plongées dans l'acide azotique, l'action électrique est bien diminuée, mais non anéantie tout à fait.

4°. D'autres métaux que l'or et le platine, et en particulier des métaux altérables comme le laiton et l'argent, donnent lieu à des effets analogues ; bien plus, la polarisation préalable des lames, surtout si celles-ci ayant été plongées dans l'eau ont été mises en contact avec le pôle positif d'une pile, peut augmenter beaucoup l'effet électrique observé.

5°. Si l'on place sur la surface des lames des corps altérables à la lumière, tels que les chlorures, iodures, bromures d'argent, etc., au moment de l'action des rayons lumineux, on observe un courant électrique qui peut même être très-énergique. En opérant autrement et en recouvrant directement les lames d'argent d'iodure, de chlorure ou de bromure, par l'action des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome, et en exposant ainsi une de ces lames (toujours préparées semblablement et par paires) à l'action de la lumière, l'effet électrique est alors beaucoup augmenté. Cette dernière disposition n'est autre que celle sur laquelle est basé l'actinomètre électro-chimique.

Du reste, l'ensemble de ces recherches m'ayant autorisé à croire que, dans le cas où les rayons agissent simplement sur des lames métalliques, l'action calorifique produite par le rayonnement n'est pas la cause du dégagement de l'électricité, j'ai pensé que peut-être ce dégagement serait dû à l'action chimique exercée sur des corpuscules d'une ténuité extrême qui adhèrent aux surfaces des lames. J'ai même ajouté (Thèse du 4 août 1840, p. 31) : « On peut se de-

» mander encore si les rayons actifs produisent une altéra-
» tion sur le platine sous l'influence des corps étrangers,
» ou bien s'ils déterminent un trouble dans l'état d'équi-
» libre des particules de la surface du métal : c'est une
» question qui est encore sans réponse. »

Ce résumé suffit pour montrer que l'expérience faite par M. Grove en 1843 et rapportée dans son *Essai sur la corrélation des forces physiques*, ainsi que les recherches qu'il a publiées dernièrement, avait été précédée par des expériences semblables que j'avais faites dès 1839, et que j'ai étendues à différentes reprises depuis cette époque.

DE LA FORMATION DU SULFATE ALUMINIQUE ANHYDRE

Et d'un nouveau procédé industriel pour la fabrication de l'alun ;

PAR M. J. PERSOZ.

On sait qu'en traitant à chaud 1 équivalent de bichromate potassique (*chromate rouge*) par au moins 5 équivalents d'acide sulfurique concentré, on expulse la moitié de l'oxygène appartenant à l'acide chromique, et qu'on obtient avec du *sulfate chromique anhydre* du bisulfate potassique, d'après l'équation

$$2\,CrO^3, KO + 5\,(SO^3\,H^2O) = 3\,SO^3, Cr^2O^3 + 2\,SO^3, KO + 3\,O + Aq.$$

La masse lessivée à l'eau froide, ou mieux encore à l'eau chaude, laisse en dissolution le bisulfate potassique, et il ne reste comme résidu que du sulfate chromique anhydre, insoluble et pur, si les matières premières employées étaient elles-mêmes pures.

On sait aussi qu'en soumettant le cyanure ferroso-potassique, sous l'influence de la chaleur, à l'action d'un grand excès d'acide sulfurique, on provoque la formation de gaz

oxyde carbonique et de *sulfate ferrique anhydre* lequel, eu égard à son insolubilité, se sépare facilement par un lessivage à l'eau des sulfates solubles qui l'accompagnent. Ce sel, soumis à l'action prolongée de l'eau, ne tarde pas à s'hydrater pour reparaître avec toutes les propriétés que l'on connaît au sulfate ferrique. Nous avons pu nous convaincre que dans maintes circonstances où l'oxyde ferrique et l'acide sulfurique concentré se trouvaient en présence, c'est à tort qu'on avait signalé la formation d'un sous-sulfate insoluble, et que c'était le sel neutre et anhydre qui prenait naissance.

La grande analogie qui existe entre les composés oxydés formés par l'*aluminium*, le *chrome* et le *fer* nous faisait présumer qu'on pourrait parvenir à former le sulfate aluminique anhydre dans des conditions analogues, sinon identiques, à celles où les sulfates chromique et ferrique anhydres prennent naissance. Nous avons réussi, en effet, à obtenir ce résultat, et des expériences multipliées nous ont fait voir que lorsqu'on traite par un grand excès d'acide sulfurique concentré et bouillant, soit l'alun, soit le sulfate, le chlorure ou le nitrate aluminique, en un mot un composé aluminique immédiatement attaquable par l'acide sulfurique, il ne tardait pas à se produire en abondance du sulfate *aluminique anhydre*, sous forme d'une poudre blanche d'aspect farineux, et d'une densité un peu supérieure à celle de l'acide sulfurique.

Si par exemple on mélange de l'alun bien pur avec environ dix fois son poids d'acide sulfurique à 66 degrés et qu'on chauffe le tout dans une cornue en platine, de manière à distiller les trois quarts de l'acide employé, on obtient un résidu qui, traité par l'eau, ne lui cède que du bisulfate potassique et l'excès d'acide sulfurique.

En opérant trois à quatre lavages par décantation (1), et

---

(1) On peut aussi laver à l'alcool étendu et enlever ainsi les dernières traces d'acide, sans provoquer l'hydratation du sel anhydre.

en recueillant le précipité sur un filtre, pour le soumettre ensuite à la presse, on finit par obtenir une poudre blanche, douce au toucher, sans saveur ni odeur, sans action sur les papiers réactifs, et qui, soumise à l'analyse, donne de l'acide sulfurique et de l'oxyde aluminique, dans les proportions où ces éléments constituent un sel neutre et anhydre.

Voici, en effet, les résultats de deux analyses de cette substance :

POIDS de la matière employée.		SUR 100 PARTIES. Trouvé. 1re expér.	2e expér.	Calcul
1re expérience. 0,533 gr =	SO^3 = 0,373 Al^2O^3 = 0,159 0,532			
2e expérience . 1,598 =	SO^3 = 1,120 Al^2O^3 = 0,478 1,598	SO^3 = 70,113 Al^2O^3 = 29,943	70,043 29,893	70,0 29,9

Cette composition peut être confirmée par une expérience bien simple : elle consiste à délayer la matière dans l'eau et à chauffer le mélange à l'ébullition pendant quelque temps. Le sel ne tarde pas à se dissoudre en donnant lieu à une liqueur qui rougit énergiquement le papier de tournesol ; et lorsque son hydratation est complète, on a une dissolution parfaitement transparente qui, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, puis mélangée avec un peu d'alcool nitrifié, abandonne des cristaux bien définis de sulfate aluminique hydraté. Il est remarquable que ce sel, qui en présence de l'eau n'affecte la forme solide et régulière qu'à de basses températures, cristallise, au contraire, assez facilement, en présence de l'alcool convenablement étendu d'eau.

La formation du sulfate aluminique anhydre, telle que

nous venons de le présenter, tend à compléter les analogies qu'offrent entre eux les oxydes aluminique, ferrique et chromique, à l'état libre ou en combinaisons salines, analogies qui semblaient rompues par l'absence du sulfate dont nous faisons connaître la production.

En étudiant les diverses circonstances où ce sel anhydre prend naissance, nous avons été conduit à imaginer un procédé industriel pour la fabrication de l'alun, dont la mise en pratique et le succès dépendraient de la facilité avec laquelle on pourrait se procurer la matière première (la kryolite), espèce minérale originaire du Gröenland, contrée dont l'accès est malheureusement très-difficile jusqu'à présent. Ce minéral, comme on le sait, est un fluorure alumino-sodique composé de $3\,Fl^2\,Na + Fl^6\,Al^2$.

En traitant cette matière dans un vase de platine par trois fois son poids d'acide sulfurique concentré, et en distillant ensuite pour expulser la majeure partie de l'acide sulfurique en excès, on obtient :

Comme produits volatils qui se rendent dans le récipient, 1° de l'acide fluorhydrique; 2° de l'acide sulfurique, lequel se sépare assez facilement du premier par une distillation fractionnée;

Comme produits fixes, une masse blanche poreuse renfermant du *bisulfate sodique* et du *sulfate aluminique anhydre.* On traite cette masse par une faible quantité d'eau froide pour enlever la majeure partie du bisulfate; on délaye alors le sulfate aluminique anhydre qui est resté comme résidu, dans de l'eau chaude qu'on maintient à l'ébullition tout le temps nécessaire pour opérer l'hydratation de ce sel. La liqueur une fois éclaircie, on y introduit la quantité de sulfate potassique ou ammonique nécessaire pour former de l'alun que l'on obtient exempt de fer. Les eaux mères accumulées et concentrées se dépouillent successivement de tout l'alun qu'elles renferment et abandonnent en définitive le sulfate sodique qu'ils tenaient en dissolution.

En résumé, il découle de ce qui précède :

1°. Qu'il existe un *sulfate aluminique anhydre et insoluble*, et qu'il est analogue par ses caractères avec les sulfates chromique et ferrique;

2°. Qu'en décomposant la *kryolite* par l'acide sulfurique concentré, on obtient, outre l'acide fluorhydrique volatil (1), du bisulfate sodique et du sulfate aluminique anhydre qu'on peut hydrater par l'eau bouillante, et auquel il suffit d'ajouter une quantité équivalente de sulfate potassique ou ammonique pour former de l'alun.

SUR LA CAUSE DES COURANTS

Que l'on obtient dans un circuit dont les bouts immobiles s'appuient sur un conducteur tournant autour de l'axe d'un aimant cylindrique;

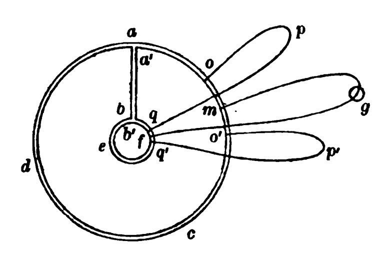
PAR M. R. FELICI.

L'expérience dont il s'agit est bien connue; elle a été étudiée anciennement par MM. Lenz, Weber, Pacinotti, et M. Matteucci s'en est occupé beaucoup dans son *Cours sur l'induction*. La loi dite de Lenz est presque entièrement fondée sur cette expérience; mais M. Felici a déjà fait observer que la même expérience convenablement variée ne conduit pas à ladite loi, sans conduire en même temps à des conséquences inadmissibles. (Voir tome LI, page 378 des *Annales*.) Maintenant il se propose de démontrer directement, abstraction faite de toute idée théorique sur l'induction, que les courants que l'on obtient dans le galvanomètre dans le cas en question, ne sont pas des courants dérivés; et que les forces électromotrices ne sont pas induites dans la masse du conducteur tournant, mais uniquement aux

(1) Cet acide comporte de nombreuses et importantes applications industrielles.

points de contact des extrémités du circuit avec le conducteur mobile.

En découpant avec des ciseaux une plaque de cuivre très-mince, on construit un conducteur composé de deux anneaux concentriques communiquant ensemble par une lame étroite suivant la direction d'un rayon. Le rayon de l'anneau extérieur *acd* est égal à 1 décimètre; et celui



de l'anneau intérieur *ebf* est égal à 2 centimètres à peu près. Les largeurs *aa'* et *bb'* des mêmes anneaux sont égales entre elles et moindres que 1 centimètre; *mgf* est un circuit dont les bouts s'appuient sur les deux anneaux, en *f* et en *m*, au moyen de deux ressorts en cuivre dont la pression est maintenue constante. En *g* se trouve un galvanomètre.

Le système des deux anneaux est fixé sur un disque de bois, et placé sur un appareil de rotation, de manière à pouvoir tourner autour d'un axe normal au plan des anneaux et passant par leur centre. L'axe d'un électro-aimant cylindrique, de 1 mètre de longueur, et de 1 centimètre de diamètre, coïncide avec l'axe de rotation de l'appareil; son extrémité supérieure est à 3 ou 4 centimètres de distance du plan des anneaux. Quatre éléments de Grove suffisent pour donner à l'électro-aimant le degré de magnétisme nécessaire aux effets que l'on veut produire.

Le galvanomètre *g* est assez sensible pour donner une déviation de 50 degrés sous l'influence du courant d'un couple fer et cuivre chauffé avec les doigts.

Lorsque l'on fait tourner les anneaux autour de l'axe de l'aimant, on obtient un courant dont la direction est d'accord avec la loi de Lenz. Il s'agit maintenant de faire voir que les forces électromotrices induites, auxquelles on doit le courant qui parcourt le galvanomètre, ne sont pas du tout induites dans la partie radiale $aa'\,bb'$ du système tournant. Pour cela, soient deux fils de cuivre opq, $o'p'q'$ de très-peu de résistance, dont les bouts s'appuient sur les anneaux au moyen de quatre ressorts semblables aux ressorts du circuit mgf, de manière que les extrémités m et f du circuit galvanométrique se trouvent placées entre les extrémités o et o', q et q' des deux circuits auxiliaires. S'il y a un courant induit dans la partie radiale $aa'\,bb'$, il se propagera en majeure partie, soit dans le circuit $a'ao\,pqb'$, soit dans le circuit $a'do'p'q'c$, et une petite partie seulement devra parcourir le circuit du galvanomètre. Ce sera seulement lorsque la partie radiale se trouvera par suite de son mouvement entre oo' ou qq' qu'une portion notable de ce courant pourra traverser le circuit du galvanomètre. On voit donc que si les fils opq, $op'q'$ existent, on devra obtenir au galvanomètre un courant bien faible, par rapport au courant que l'on y observera dans le cas où ces fils seront supprimés ou interrompus.

Or l'expérience montre que l'on obtient dans les deux cas la même déviation au galvanomètre, pourvu que la vitesse de rotation soit constante. Si maintenant on réfléchit que beaucoup de physiciens ont déjà démontré que les lois de Ohm sont applicables aux courants induits, on verra dans cette expérience la preuve claire et simple que les forces électromotrices induites, auxquelles on doit le courant qui circule dans le galvanomètre, ne sont pas développées dans le conducteur en mouvement. Ce courant n'a donc pas du tout le caractère d'un courant dérivé; et comme il serait absurde de supposer ces forces induites dans le circuit immobile du galvanomètre, il faut bien,

dit M. Felici, finir par placer ces forces dans les points de contact des extrémités du galvanomètre avec le conducteur tournant.

Ainsi *lorsqu'il y a un continuel changement dans les points de contact de deux conducteurs en présence d'un aimant, il y a aussi dans les mêmes points une force électromotrice induite.* Sur les lois de ces forces nous renvoyons au t. XXXIV, 3e série de ces *Annales*.

Il est bien évident que le courant que l'on a étudié ici n'est pas un courant dérivé du conducteur tournant; et d'ailleurs l'expérience nous montre que dans tous les fils, semblables aux circuits opq, $o'p'q'$, que l'on peut ajouter au système précédent, il y a le même courant que dans le circuit du galvanomètre. Ainsi les courants sont en même nombre que les fils qui s'appuient par leurs extrémités sur le métal du disque tournant; l'une de ces extrémités reposant sur l'anneau extérieur, l'autre sur l'anneau intérieur. Les courants qui parcourent ces différents fils sont indépendants l'un de l'autre.

Ce phénomène a beaucoup d'analogie avec le suivant. Soit un disque de fer dont la température soit variable de la circonférence au centre. Si l'on pose les extrémités du fil de cuivre du galvanomètre sur deux points qui ne sont pas à la même distance du centre, on obtient un courant dans le galvanomètre. Evidemment ce courant n'est pas dérivé; la cause qui le développe se trouve aux points de contact du circuit du galvanomètre avec le disque; et avec d'autres fils conducteurs on peut obtenir d'autres courants, sans troubler le premier. Seulement la résistance du système diminue à mesure qu'augmente le nombre des fils que l'on y ajoute.

Dans les autres cas de l'induction il y aura réellement des courants dérivés par le circuit du galvanomètre.

NOTE SUR LA SONORITÉ DE L'ÉTAIN;

PAR M. A. LEVOL.

Lorsqu'on se propose d'étudier les propriétés physiques des corps, il peut arriver, si l'on procède à cette étude sur des quantités de matière insuffisantes, que quelques-uns des caractères que l'on a pour objet de mettre en évidence nous échappent ou soient du moins mal appréciés par le témoignage de nos sens; c'est ainsi que l'air et que l'eau, qui nous semblent incolores si nous les examinons sur des quantités trop limitées, nous paraissent au contraire pourvus d'une coloration très-sensible alors que nous les considérons en grandes masses.

Quoi qu'il en soit, ce que je viens de rappeler touchant l'air et l'eau se présente pour l'étain à l'égard de la sonorité qui lui est propre, ainsi que je vais l'expliquer.

On admet généralement que les substances molles, comme le plomb et l'étain, sont à peu près complétement dépourvues de sonorité, et je trouve sur ce point le passage suivant, dans l'un de nos meilleurs ouvrages modernes : « L'étain est un des métaux les plus mous et les moins élastiques, *aussi n'a-t-il point de sonorité.* » Cela est vrai, sans doute, mais seulement dans les conditions où l'on fait généralement les expériences. Que l'on prenne, en effet, le plomb et l'étain sous un petit volume, et que l'on cherche à exciter en eux les mouvements vibratoires propres à mettre en évidence leur sonorité, elle ne sera pas appréciable, et il en sera de même du plomb pris en grande masse; mais au contraire l'étain, dans cette dernière circonstance, montrera une sonorité très-marquée. Ce fait m'avait frappé il y a déjà bien des années; toutefois, comme l'étain qui avait été l'objet de cette première observation n'offrait pas un haut degré de pureté, j'avais mis la sonorité du métal sur

le compte des matières étrangères qu'il renfermait; mais, ayant eu récemment à ma disposition un bloc d'étain très-pur, du poids d'environ 40 kilogrammes et très-épais, j'ai pu m'assurer que, mis en chantier sur des tringles de bois posées à terre, ce bloc rendait, sous le choc d'un maillet de bois dur, ces mêmes sons dont l'acuité m'avait frappé autrefois. Dès lors le résultat me parut décisif, et je crois utile d'en donner connaissance, autant pour rectifier une erreur que pour appeler l'attention des physiciens sur ce fait, qu'il importe de tenir compte des masses sur lesquelles on opère, dans l'étude des propriétés physiques de la matière.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'azoture de niobium; par M. H. Rose (1).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sur de l'acide niobique fortement chauffé au rouge, celui-ci noircit, et il se forme une quantité notable d'eau. On obtient ainsi une poudre noire, qui n'est pas douée de l'éclat métallique, mais qui conduit l'électricité. Chauffée avec de l'hydrate de potasse, cette poudre dégage de l'ammoniaque en abondance, et lorsqu'on la calcine à l'air, elle brûle avec un vif éclat et se transforme en acide niobique.

Ce produit n'est pas de l'azoture de niobium pur. Il renferme de l'acide niobique non réduit et une certaine quan-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVI, page 141, janvier 1859.

tité d'hydrogène, qu'il perd à l'état d'eau lorsqu'on le brûle dans un courant d'oxygène.

Chauffé dans un courant de cyanogène, l'acide niobique se décompose rapidement. Il se forme une poudre noire qui constitue de l'azoture de niobium, mêlé d'une certaine quantité de charbon, de cyanure de niobium et d'acide niobique non décomposé.

Le meilleur procédé de préparation de l'azoture de niobium consiste à traiter le chloride de niobium par le gaz ammoniac. La réaction ne s'accomplit qu'à l'aide de la chaleur avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque et de croûtes noires d'azoture de niobium. L'eau leur enlève tout le chlorhydrate d'ammoniaque.

Ainsi préparé l'azoture de niobium est d'un noir foncé, conduit l'électricité, dégage de l'ammoniaque par l'action de la potasse fondante, et brûle, lorsqu'on le chauffe à l'air, en formant de l'acide niobique. L'acide nitrique et l'eau régale l'attaquent à peine, mais il se dissout avec dégagement de vapeurs rouges dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

Faits pour servir à l'histoire de la glucine; par M. G. Scheffer (1).

On réussit très-bien à attaquer l'émeraude à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique et de fluorure de calcium.

Dans une capsule en plomb, ou même dans une capsule de porcelaine, on mélange 7 parties d'émeraude, 13 parties de fluorure de calcium et 18 parties d'acide sulfurique concentré, et l'on fait digérer ce mélange à une température comprise entre 100 et 200 degrés. Il se dégage du gaz fluorhydrique en abondance. Pour volatiliser l'excès d'acide sulfurique et de gaz fluosilicique, on introduit la masse dans

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 144 (nouvelle série, tome XXXIII); février 1859.

un creuset et on la chauffe à une température voisine du rouge. Après le refroidissement, on la dissout dans l'eau additionnée d'acide sulfurique. Pour séparer de cette solution la plus grande partie de l'alumine qu'elle renferme, on y ajoute du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate de potasse et on évapore doucement : il se sépare de l'alun. L'eau mère renferme de l'alumine et de la glucine. On peut en séparer l'alumine en ajoutant un excès de carbonate d'ammoniaque, selon la méthode en usage depuis longtemps. Cette méthode n'est point très-avantageuse : le carbonate d'ammoniaque dissout une petite quantité d'alumine, et d'un autre côté, lorsqu'on fait bouillir la solution pour en précipiter la glucine, une portion de cette base reste en dissolution.

Lorsqu'on ajoute à la solution des deux bases de l'acétate de potasse, l'alumine se précipite, comme le fait l'oxyde de fer dans des circonstances analogues, mais la précipitation n'est pas complète.

On obtient, au contraire, en ce qui concerne la séparation de l'alumine et de la glucine, des résultats très-satisfaisants en employant une méthode récemment indiquée par M. Debray. Elle consiste à faire digérer la solution des deux sulfates avec du zinc métallique : il se forme du sulfate de zinc et il se précipite du sous-sulfate d'alumine. La précipitation de cette dernière base est complète, tandis que la glucine reste en dissolution.

Ainsi, lorsqu'il s'agit de préparer la glucine à l'état de pureté, on étend de six à huit fois son volume d'eau l'eau mère, séparée de l'alun, et dont il a été question plus haut; on la fait digérer pendant deux ou trois jours avec de la grenaille de zinc, on chauffe et on filtre. Dans la solution filtrée et légèrement acidulée on ajoute du sulfate de potasse, dans la proportion de 1,4 partie de sulfate pour 1 partie de zinc dissous, et on évapore; la majeure partie du zinc se précipite sous forme de sulfate double; l'eau mère

décantée de ce sulfate, ayant été mélangée avec de l'acétate de soude, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite la totalité du zinc. De la liqueur filtrée le sulfhydrate d'ammoniaque précipite toute la glucine. En employant cette méthode, on peut extraire de l'émeraude 11 à 12,5 pour 100 de cette terre.

Les expériences suivantes, qui ont eu pour objet la préparation et l'analyse de divers phosphates de glucine, ont été entreprises dans le but de fixer le véritable équivalent de cette base.

On a préparé une solution de nitrate de glucine en dissolvant la terre dans l'acide nitrique, évaporant au bain-marie et finalement au bain de sable à 120 ou 150 degrés, température qui ne fait perdre au nitrate ni son acide, ni sa solubilité. Lorsqu'à une solution de ce sel on ajoute une solution de phosphate de soude ordinaire, il se précipite une poudre blanche, amorphe même sous le microscope. Desséché à la température ordinaire, au-dessus d'un vase renfermant du chlorure de calcium, ce sel possède une composition exprimée par les formules

$$\left.\begin{matrix} 2\,GlO \\ HO \end{matrix}\right\} PhO^5 + 6\,HO,$$

ou

$$2\,Gl^2O^3,\ 3\,PhO^5 + 21\,HO,$$

suivant l'équivalent que l'on adopte pour la glucine (12,64 ou 37,92).

Séché à 100 degrés, le phosphate de glucine renferme

$$\left.\begin{matrix} 2\,GlO \\ HO \end{matrix}\right\} PhO^5 + 2\,HO,$$

ou

$$2\,Gl^2O^3,\ 3\,PhO^5 + 9\,HO.$$

On a obtenu un phosphate triple de glucine, de soude et d'ammoniaque, en précipitant par du phosphate de soude une solution de nitrate de glucine, mélangée avec un excès

de sel ammoniac. Il se forme un précipité grenu et cristallin qui renferme

$$\left.\begin{matrix} GlO \\ NaO \\ H^4AzO \end{matrix}\right\} PhO^5 + 7HO.$$

Si l'on adopte pour l'équivalent de la glucine le nombre 37,92, cette formule devient :

$$Gl^2O^3, 3NaO, 3H^4AzO, 3PhO^5 + 21HO.$$

Lorsqu'on dissout le phosphate de glucine dans la plus petite quantité possible d'acide phosphorique et qu'on ajoute de l'alcool à la solution concentrée, il se précipite un sel gommeux renfermant

$$5GlO, 8HO, 2PhO^5,$$

formule qui représente un mélange de deux phosphates de glucine :

$$3\left[\left.\begin{matrix} GlO \\ 2HO \end{matrix}\right\} PhO^5\right] + \left\{\begin{matrix} 2GlO \\ HO \end{matrix}\right\} PhO^5 + HO.$$

L'eau décompose ce sel gommeux en dissolvant du phosphate acide de glucine et en laissant un phosphate insoluble.

Lorsqu'à une solution aqueuse de nitrate de glucine, on ajoute une solution de pyrophosphate de soude, on obtient un précipité pulvérulent, renfermant

$$2GlO, (PhO^5)^b + 5HO,$$

ou

$$2Gl^2O^3, 3(PhO^5)^b + 15HO.$$

Il suffit de jeter les yeux sur les formules précédentes pour être frappé de la simplicité de celles où la glucine figure avec l'expression GlO correspondant à l'équivalent 12,64. Cela tend à démontrer que la formule GlO représente le vrai équivalent de la glucine.

Sur l'alcool crésylique et sur quelques-unes de ses combinaisons; par M. L. Duclos (1).

Il résulte des recherches de M. Fairlie que la créosote du goudron de houille renferme, indépendamment de l'hydrate de phényle $C^{12}H^6O^2$, bouillant à 187 degrés, un nouvel alcool, l'hydrate de crésyle $C^{14}H^8O^2$. On peut l'isoler, en soumettant à la distillation fractionnée, la partie de la créosote qui passe entre 200 et 220 degrés. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 203 degrés, et qui se convertit, au contact de l'acide nitrique froid, en acide trinitrocrésylique $C^{14}H^5(AzO^4)^3O^2$, produit nitrogéné correspondant à l'acide picrique.

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, l'hydrate de crésyle se transforme en chlorure de crésyle, homologue avec le chlorure de phényle. Ces réactions, indiquées par M. Fairlie, démontrent l'homologie de l'hydrate de phényle et du produit qui l'accompagne dans la créosote.

On peut constater la présence de l'alcool crésylique dans le goudron de bois. Pour cela, on distille ce produit et l'on recueille à part ce qui passe entre 150 et 220 degrés. Pour séparer les hydrogènes carbonés du liquide obtenu, on le traite par une solution moyennement concentrée de soude caustique qui dissout les alcools. Après les avoir séparés de la lessive alcaline par l'acide sulfurique étendu, on répète le même traitement jusqu'à ce que le produit obtenu se dissolve complétement dans la soude, en formant une solution limpide. On le lave ensuite à l'eau, on le dessèche et on le soumet à la distillation fractionnée. Le liquide qui passe à 187 degrés possède les caractères et la composition de l'alcool phénylique; le produit passant à 203 degrés est doué de toutes les propriétés de l'alcool crésylique. Contrairement à l'assertion de Gerhardt, il se dissout

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, p. 135 (nouvelle série, tome XXXIII); février 1859.

dans l'ammoniaque presque aussi facilement que l'hydrate de phényle. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; un copeau de bois de pin qu'on en imprègne et qu'on mouille ensuite avec de l'acide chlorhydrique, se colore en bleu à la lumière solaire. L'acide nitrique l'attaque vivement à froid et à chaud, et le convertit en une substance brune incristallisable. Le potassium et le sodium en dégagent de l'hydrogène à une douce chaleur, en formant une combinaison cristalline déliquescente. Dans l'acide sulfurique, l'hydrate de crésyle se dissout en produisant une coloration rouge et en formant de l'acide sulfocrésylique. A 60 degrés, la transformation est complète au bout de vingt-quatre heures; la masse se dissout alors entièrement dans l'eau; saturée par le carbonate de plomb, cette solution fournit un sel de plomb soluble et se desséchant, par l'évaporation, en une masse amorphe. Le sulfocrésylate de plomb renferme $C^{14}H^7PbS^2O^8$. Le sel de baryte $C^{14}H^7BaS^2O^8$ constitue, comme le précédent, une masse amorphe.

Acide mononitrocrésylique. — Pour préparer cette combinaison, on chauffe une solution aqueuse d'hydrate de crésyle à 60 ou 70 degrés, et l'on y ajoute ensuite, avec précaution, de l'acide nitrique très-étendu. La liqueur, d'abord incolore, devient brune, prend une odeur aromatique, et laisse déposer bientôt des gouttes oléagineuses d'acide mononitrocrésylique $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$. Ce corps constitue un liquide jaune-brun soluble dans l'alcool; il est sans odeur, d'une saveur amère, et colore la peau en jaune.

Acide dinitrocrésylique $C^{14}H^6(AzO^4)^2O^2$. — Pour obtenir ce corps, on ajoute une petite quantité d'acide nitrique étendu de son volume d'eau à de l'acide sulfocrésylique dissous dans cinq à six fois son volume d'eau, et l'on chauffe; par le refroidissement, il se sépare une substance résineuse. On décante la liqueur brune et on la porte à l'ébullition, en ajoutant de nouveau de l'acide nitrique

étendu; par le refroidissement, il se sépare une huile jaune qui constitue l'acide dinitrocrésylique. Chauffé brusquement dans un tube, ce corps se décompose avec explosion; il se combine avec l'ammoniaque, en formant un sel difficilement cristallisable.

Acide trinitrocrésylique. — M. Fairlie a obtenu cette combinaison en traitant l'alcool crésylique, à une basse température, par l'acide nitrique concentré; mais on réussit plus facilement à la préparer, en chauffant une solution étendue d'acide sulfocrésylique avec une petite quantité d'acide nitrique, séparant par le filtre le corps résineux formé, et traitant de nouveau la liqueur par l'acide nitrique. La combinaison qui se sépare ainsi se transforme, par l'évaporation, au sein de la liqueur acide, en acide trinitrocrésylique. Par un lavage à l'eau, on sépare l'acide oxalique formé en même temps. Pour purifier le produit obtenu, on le dissout dans l'alcool et l'on fait évaporer la solution alcoolique dans le vide.

L'acide trinitrocrésylique $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}$ se sépare de l'alcool en aiguilles jaunes; il exige, pour se dissoudre, 449 parties d'eau à 20 degrés, et 123 parties d'eau bouillante. D'après Marchand, l'acide picrique se dissout dans 80 parties d'eau à 20 degrés, et dans 21 parties d'eau à 77 degrés.

L'acide trinitrocrésylique se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther; la solution aqueuse rougit le tournesol; la soie et la laine s'y teignent en jaune. Lorsqu'on chauffe les cristaux au-dessus de 100 degrés, ils fondent en une huile jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A une température plus élevée, l'acide trinitrocrésylique se décompose en fusant comme l'acide picrique. Chauffé avec du chlorure de chaux ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il dégage l'odeur de la chloropicrine.

Le trinitrocrésylate d'ammoniaque

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{3}(AzH^{4})O^{2}$$

se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

Le trinitrocrésylate de potasse $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{3}KO^{2}$, préparé en saturant l'acide par le carbonate de potasse, constitue de petites aiguilles très-solubles, qui détonent fortement lorsqu'on les chauffe.

Sur le monoacétate de glycol et sur la préparation du glycol; par M. E. Atkinson (1).

On introduit dans une bouteille à eau de Seltz 60 grammes de bromure d'éthylène, 60 grammes d'acétate de potasse et 120 grammes d'alcool à 85 degrés centigrades; on bouche la bouteille hermétiquement, et on l'expose pendant deux jours à la température de l'eau bouillante.

Au bout de ce temps il s'est formé un abondant dépôt de bromure de potassium et un liquide incolore. Ce dernier, soumis à la distillation, passe de 80 à 185 degrés centigrades.

Au-dessous de 100 degrés, on ne recueille que de l'alcool, de l'éther acétique, de l'eau et une petite quantité de bromure d'éthylène non décomposé; ce qui passe de 100 à 130 degrés, constitue principalement de l'acide acétique; on recueille à part les portions qui distillent entre 130 et 180 degrés, et entre 180 et 185 degrés.

Le liquide qui passe entre 180 et 185 degrés, constitue le monoacétate de glycol (glycol monoacétique). Avant 180 degrés, il distille un mélange de monoacétate de glycol et d'acide acétique.

Le monoacétate de glycol constitue un liquide incolore

---

(1) *Philosophical Magazine*, décembre 1858, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 232 (nouvelle série, tome XXXIII).

oléagineux, bouillant à 182 degrés, plus dense que l'eau, miscible en toutes proportions à ce liquide ainsi qu'à l'alcool; la solution aqueuse est neutre. La potasse et la baryte décomposent très-rapidement cette combinaison en glycol et en acétate. Lorsqu'on la saponifie par la baryte caustique, la quantité d'acide acétique qui se sépare de 1 équivalent de monoacétate de glycol répond exactement à 1 équivalent.

Dans la préparation du monoacétate de glycol, on peut remplacer le bromure d'éthylène par la liqueur des Hollandais elle-même; mais, dans ce cas, la décomposition de l'acétate est beaucoup plus lente. Quoi qu'il en soit, la formation du glycol monoacétique s'accomplit en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^4Br^2}_{\text{Brom. d'éthylène.}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O\right)}_{\text{Acétate de potasse.}} + H^2O$$

$$= KBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Glycol monoacét.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Une partie de l'acide acétique mis en liberté forme de l'éther acétique avec l'alcool.

On a décomposé 25 grammes de monoacétate de glycol par une quantité équivalente d'hydrate de potasse pulvérisé, et l'on a distillé le mélange au bout de douze heures. On a obtenu ainsi du glycol bouillant à 193 degrés, et possédant d'ailleurs les propriétés indiquées par M. Wurtz (1).

(1) Le procédé indiqué par M. Atkinson pour la préparation du glycol est fort avantageux. On peut exécuter cette préparation sur une grande échelle en opérant avec 1 kilogramme de bromure d'éthylène à la fois. Pour cela, il suffit d'introduire le mélange de bromure, d'acétate et d'alcool dans un grand ballon que l'on chauffe au bain-marie après l'avoir mis en communication avec un réfrigérant de Liebig, disposé de manière à permettre aux

Sur la créatinine et l'acide cynurique de l'urine de chien ; par M. J. de Liebig (1).

L'urine d'un chien nourri à la viande pendant plusieurs semaines, après avoir été mélangée d'eau de chaux pour empêcher la putréfaction, a fourni, par la simple évaporation, une abondante cristallisation d'urée. Ces cristaux ayant été redissous dans l'alcool, il est resté environ 50 à 60 grammes d'une poudre cristalline blanche, formée de créatine.

On admet généralement que l'urine renferme de la créatinine, et l'on pouvait penser que la créatine obtenue était le résultat de la transformation de la créatinine sous l'influence de la chaux. Cette supposition a été vérifiée par l'expérience. On a pu extraire des quantités notables de créatinine des urines de ce même chien nourri à la viande.

L'animal ayant été soumis à un régime très-gras, on a retiré de son urine quelques grammes d'acide cynurique (2). Cet acide s'est séparé, par le repos, de l'urine concentrée et additionnée d'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique précipite l'acide cynurique de sa solution dans un alcali, sous la forme d'une poudre blanche qui apparaît, sous le microscope, en aiguilles fines. Lorsqu'on

---

vapeurs d'alcool condensées de refluer dans le ballon. La réaction est terminée au bout de quelques jours d'ébullition, ainsi que l'a constaté M. Maxwell Simpson dans mon laboratoire. Le glycol monoacétique étant obtenu, on le saponifie par l'hydrate de baryte selon le procedé que j'ai indiqué (*Comptes rendus*, tome XLIII, page 201, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 408). Ce procédé est préférable à celui qui consiste à décomposer le glycol acétique par la potasse sèche. Dans une opération, 900 grammes de bromure d'éthylène ont fourni 130 grammes de glycol. Je ferai remarquer d'ailleurs que le glycol obtenu par M. Atkinson renfermait, comme son analyse l'indique (C. 38,18. H. 9,61.), une trace de glycol monoacétique qui en a déprimé le point d'ébullition de plusieurs degrés.

(A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVIII, page 354 (nouvelle série, tome XXXII); décembre 1859.

(2) Liebig, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVIII, page 488.

les abandonne, dans la liqueur acide et dans un endroit chaud, ils finissent par se transformer, au bout de quelques semaines, en cristaux quadrilatères, transparents et jaunâtres.

L'acide cynurique est un acide très-faible. L'acide carbonique le sépare de ses combinaisons avec les alcalis. Il renferme :

Carbone....	61,81
Azote......	9,09
Hydrogène .	4,59
Oxygène. ..	24,51
	100,00

Chauffé avec de la chaux, l'acide cynurique donne une huile volatile qui se condense et dont l'odeur rappelle celle du benzonitrile.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur quelques propriétés physiques de la glace; par M. Tyndall (1).

Lu à la Société royale de Londres le 17 décembre 1857.

M. Tyndall, en soumettant la glace à l'action des rayons solaires concentrés par une lentille, a observé un certain nombre de faits intéressants. Premièrement, à l'instant où le faisceau solaire traverse le bloc de glace soumis à l'expé-

(1) *Transactions philosophiques* pour 1858.

rience, on voit apparaître sur son trajet un grand nombre de points brillants, semblables à des bulles d'air, qui rendent visible la route suivie par les rayons lumineux, comme les poussières atmosphériques rendent visible cette route dans la chambre obscure. En examinant le bloc de glace à la loupe et avec le secours de la lumière réfléchie, on y aperçoit un grand nombre de petites cavités ayant exactement l'apparence de *fleurs à six pétales*. Les pétales sont remplis d'eau et par conséquent assez peu visibles; le centre de la fleur est au contraire vide et présente dans la lumière réfléchie, sous une incidence convenable, un éclat tout à fait métallique. Ces fleurs sont toutes parallèles à un même plan, et dans la plupart des cas, ce plan n'est autre que le plan de congélation, c'est-à-dire le plan auquel était parallèle la surface de la masse d'eau qui, en se congelant, a formé la glace. M. Tyndall a cependant rencontré quelques exceptions à cette règle. Quoi qu'il en soit, il pense que la forme de ces cavités est un indice de la structure cristalline de la glace et démontre, comme les expériences optiques de M. Brewster, que la glace est un cristal du système hexagonal, dont l'axe est perpendiculaire au plan de congélation. Le centre des fleurs est parfaitement vide : si on plonge dans l'eau chaude un bloc de glace où de telles fleurs sont déjà développées, lorsque la fusion atteint une de ces fleurs, l'espace vide central disparaît instantanément et sans qu'on voie apparaître la moindre bulle d'air. Enfin, la formation des fleurs n'a pas lieu uniformément dans toute la masse, et il n'est pas rare de voir dans un bloc d'apparence parfaitement homogène les fleurs se produire seulement dans certains plans, séparés les uns des autres par des intervalles de 5 à 6 millimètres où l'on n'aperçoit aucune trace de fusion.

Le défaut d'homogénéité de la glace se manifeste quelquefois d'une autre manière. Dans un bloc parfaitement transparent abandonné à lui-même, il se forme, sous l'in-

fluence de la chaleur extérieure, de petites cavités lenticulaires pleines d'eau, toutes parallèles à un même plan dans une étendue considérable du bloc, et parfois parallèles à des plans différents dans des portions du bloc différentes. La grandeur de ces cavités va peu à peu en croissant, et il arrive un instant où la glace peut être comparée à un tissu cellulaire solide dont les cellules sont remplies d'eau. La fusion complète ne tarde pas à suivre. Si l'on fait agir les rayons solaires sur un bloc de glace où se sont déjà développées les cavités lenticulaires en question, les fleurs à six pétales sont toujours parallèles à ces cavités.

M. Agassiz, dans son *Système glaciaire,* et les frères Schlagintweit, dans leurs *Recherches sur les Alpes*, ont mentionné l'existence fréquente de cavités sphéroïdes contenant de l'eau liquide et un petit espace plein d'air. Ils ont supposé que la présence de l'eau dans ces cavités était due à l'échauffement de l'air sous l'influence des rayons solaires : mais cette explication, qui suppose que l'air serait moins diathermane que la glace, ne saurait être admise. Une expérience de M. Tyndall conduit à considérer ce phénomène sous un aspect nouveau et particulièrement intéressant. M. Tyndall a pris un bloc de glace de Norwége où se trouvaient un certain nombre de ces cavités, et, en le plongeant dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin, après l'avoir enveloppé d'une feuille d'étain, il a déterminé la congélation de l'eau de toutes ces cavités. Ensuite, il a retiré le bloc du mélange réfrigérant et l'a abandonné à l'action de l'atmosphère dans un lieu parfaitement obscur. Au bout de quelque temps, la glace s'est liquéfiée dans toutes les cavités précédemment remplies d'eau liquide, comme si la chaleur nécessaire à cette fusion avait été transmise par voie de conductibilité à travers le bloc de glace solide.

De là résulte cette conséquence remarquable, que la température nécessaire pour fondre la glace aux points où

elle est en contact avec une bulle de gaz ou du liquide déjà formé, est moins élevée que la température nécessaire pour fondre l'intérieur de la masse. Supposons maintenant que l'on rapproche jusqu'au contact les surfaces de deux fragments de glace en fusion; dès que le contact sera établi, la fusion devra s'arrêter, et la couche liquide infiniment mince qui sépare nécessairement les deux surfaces reprenant l'état solide, les deux fragments se trouveront réunis en un seul. C'est ainsi que M. Tyndall explique ses précédentes expériences sur l'adhérence qui se développe toujours lorsqu'on met en contact l'un avec l'autre deux fragments de glace en fusion. Il pense que l'explication proposée par M. James Thompson n'est point exacte, le phénomène dont il s'agit étant indépendant de toute pression et se produisant lorsque deux fragments de glace sont simplement posés l'un sur l'autre (1).

Note sur un phénomène d'influence électrique; par M. Riess (1).

Les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et les *Archives des Sciences physiques et naturelles* ont publié, depuis quelques années, une série de Notes et de Lettres de M. Volpicelli, destinées à confirmer et à généraliser la théorie des phénomènes d'influence proposée par M. Melloni. Il n'a été inséré dans ces *Annales* aucun extrait de ces diverses publications ni des critiques qu'en a faites M. Belli; nous croyons cependant la question assez connue du public scientifique français pour espérer qu'on lira avec intérêt une traduction de la discussion suivant nous définitive, à laquelle M. Riess vient de soumettre les vues théoriques et les expériences de M. Volpicelli.

« Un corps électrisé, dit M. Riess, développe dans un conducteur isolé voisin de l'électricité contraire à celle dont il est chargé (électricité d'influence de première espèce), et

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII.

aussi de l'électricité semblable (électricité d'influence de seconde espèce). C'est la première de ces deux électricités qui a été observée en premier lieu, lors de la découverte des phénomènes d'influence et dont maintenant quelques personnes révoquent en doute l'existence ; il n'y a jamais eu de contestation au sujet de la seconde électricité. Canton a observé, le premier, que deux pendules au-dessous desquels on place une tige de verre électrisée positive et qui se mettent à diverger, sont chargés d'électricité négative. Les physiciens qui s'occupèrent après Canton de l'électricité d'influence, Æpinus, Wilcke, Coulomb, Volta, ne doutèrent jamais de l'existence et des effets de l'électricité de nature contraire à celle du corps influent; les premiers doutes se montrèrent lorsque Lichtenberg eut émis l'idée malencontreuse d'une analogie entre cette électricité et la chaleur latente. Un autre expérience, plus propre à des déterminations exactes que celle de Canton, et qui la fit bientôt oublier, contribua à accroître ces doutes. Æpinus et surtout Coulomb se servirent, pour étudier l'état du corps soumis à l'influence, d'un petit disque de métal, avec lequel ils touchaient successivement les divers points du corps, et qu'après chaque contact ils mettaient en rapport avec un électroscope. On trouva de la sorte que sur un cylindre isolé et soumis à l'influence, l'électricité contraire à celle du corps influent n'occupe qu'une petite partie de la surface, la plus voisine du corps influent; que tout le reste est occupé par l'électricité semblable, et qu'entre ces deux régions il existe une ligne neutre. On reconnut que le développement de l'électricité se fait d'autant mieux que le cylindre est plus long, et qu'il est le plus considérable possible lorsqu'il est infiniment long, ou, ce qui revient au même, lorsqu'il n'est pas isolé ; dans ce cas, on ne pouvait naturellement observer que l'électricité contraire à celle du corps influent. Cette expérience devint bientôt un principe fondamental de la théorie de l'influence. Deluc en conclut que l'électricité d'influence contraire à celle du

corps influent avait perdu toute mobilité, mais il ne lui refusa pas l'aptitude à agir par répulsion et par attraction sur elle-même ou sur l'électricité des autres corps. Pfaff lui refusa même cette aptitude et la représenta comme absolument inactive; il est vrai qu'il renonça plus tard à cette opinion en présence des objections de Ohm et des miennes. Plus récemment, Knochenhauer a élevé de nouveaux doutes qui ont été entièrement réfutés par Fechner et que d'anciennes expériences de Faraday ne permettaient guère d'admettre. C'est sans avoir aucune connaissance de cette discussion que Melloni a repris les idées de Pfaff. Il a admis l'expérience fondamentale de l'électricité par influence, mais il a prétendu en conclure que l'électricité contraire à celle du corps influent n'exerçait aucune action tant que le corps influent était présent. Faraday a cherché à le détourner de cette opinion, et il est permis de croire que, si ce physicien distingué n'eût été enlevé par une mort inopinée, il aurait renoncé à son hypothèse.

» La principale expérience de M. Volpicelli est celle sur laquelle M. de la Rive a appelé l'attention dans son *Traité de l'Électricité* (t. III, p. 686). Elle consiste à toucher les divers points de la surface d'un cylindre métallique isolé et soumis à l'influence avec un très-petit plan d'épreuve fixé à l'extrémité d'une mince tige de verre. M. Volpicelli prétend avoir ainsi trouvé partout une électricité semblable à celle de ce corps influent, même aux points les plus rapprochés du corps, et il voit dans cette observation une confirmation de l'opinion de Melloni, qui refuse toute tension à l'électricité contraire à celle du corps influent. Cette expérience n'est autre que l'expérience fondamentale citée plus haut, avec cette différence que pour la première fois, et contrairement à tous les observateurs précédents, sans exception, on n'aurait trouvé sur le corps soumis à l'influence que de l'électricité semblable à celle du corps influent. Si l'on admettait que M. Volpicelli a expérimenté avec les soins convenables, son observation serait entière-

ment inexplicable ; mais cette observation ne doit pas être certaine, puisque nous voyons dans la sixième lettre de M. Volpicelli à M. Regnault qu'il a changé son procédé expérimental. Au lieu du simple plan d'épreuve fixé à l'extrémité d'une tige de verre, il se sert maintenant d'un petit cylindre de laiton d'un millimètre de hauteur et d'un millimètre de diamètre fixé à la gomme laque sur un disque de laiton de 5 millimètres de largeur, qui lui-même est tenu à la main à l'aide d'un manche en laiton. Il n'est pas étonnant qu'à l'aide d'un système aussi compliqué on trouve la même espèce d'électricité en tous les points du corps soumis à l'influence. En effet, c'est à l'extrémité la plus rapprochée du corps influent que l'électricité d'influence est la plus forte, et il est facile de voir que même là le nouveau plan d'épreuve de M. Volpicelli ne saurait la manifester. Lorsqu'on applique le plan d'épreuve sur cette extrémité, le disque de 5 millimètres de diamètre s'électrise contrairement au corps influent et plus fortement que le cylindre, parce que le cylindre est isolé et que le disque ne l'est pas. Or, cette électricité du disque doit développer dans le plan d'épreuve une électricité contraire et par conséquent semblable à celle du corps influent. L'expérience n'est donc pas nette, puisque le corps qu'on étudie et le disque de 5 millimètres agissent en sens opposé sur le plan d'épreuve, et qu'on n'observe que la différence de ces deux actions. Si l'expérience donne les résultats annoncés, elle montre simplement que l'électricité d'influence contraire à celle du corps influent peut agir elle-même par influence, ce qu'on sait d'ailleurs depuis longtemps et qu'on démontre d'une manière plus simple. M. Volpicelli s'est servi de cette expérience pour établir que l'électricité contraire à celle du corps influent ne possède aucune tension, tant que dure l'influence ; il a donc, sans le savoir, démontré le contraire de ce qu'il voulait démontrer. »

SUR UNE BASE NOUVELLE OBTENUE PAR L'ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE TRIBROMURE D'ALLYLE;

PAR M. MAXWELL SIMPSON.

Le tribomure d'allyle, corps obtenu récemment par M. Wurtz en traitant l'iodure d'allyle par un excès de brome, est facilement attaqué par l'ammoniaque, et forme avec elle une huile pesante qui offre les caractères d'une base, et dont la constitution est remarquable.

Je propose pour ce nouveau composé le nom de *dibrom-allyl-ammoniaque*.

La préparation du chlorhydrate de cette base devant précéder celle de la base elle-même, je vais commencer par décrire la première.

Préparation du chlorhydrate de dibrom-allyl-ammoniaque. — On mélange un volume de tribromure avec six volumes environ d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool faible, et on chauffe au bain-marie, dans des tubes scellés, pendant dix à douze heures.

La décomposition commence presque immédiatement, et il se précipite une grande quantité d'un sel blanc, qui est du bromhydrate d'ammoniaque pur, ainsi que l'analyse l'a prouvé. Les tubes ayant été chauffés le temps voulu, on les a ouverts et le sel déposé a été séparé par filtration. La liqueur filtrée additionnée de beaucoup d'eau se trouble, et dépose après un certain temps une huile pesante, qui est la base en question, souillée d'un peu de tribromure non décomposé. L'huile recueillie, ayant été bien lavée à l'eau, est dissoute dans de l'acide chlorhydrique faible, et filtrée. La liqueur filtrée est évaporée à 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne s'en dégage plus d'eau ni de vapeurs acides. Après en-

tière expulsion de l'eau, le sel est fondu, mais il est redevenu solide par le refroidissement. Pour le purifier, on l'a redissous dans l'eau, filtré pour séparer une trace d'huile et évaporé de nouveau à siccité. On l'a ensuite lavé à l'éther, dans lequel il n'est que peu soluble, et enfin on l'a desséché sur l'acide sulfurique dans le vide. L'analyse a montré que le sel ainsi préparé est une espèce de chlorhydrate d'ammoniaque dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents du radical monoatomique, C^6H^4Br.

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}HCl, \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^6H^4Br\\C^6H^4Br\\H\end{matrix}\right\}HCl.$$

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Chlorhydrate de dibrom-allyl-ammoniaque.

Sa formation s'explique par les équations suivantes :

$$C^6H^5Br^3 + AzH^3 = C^6H^4Br^2 + AzH^3, HBr$$

et

$$2(C^6H^4Br^2) + 3AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}C^6H^4Br\\C^6H^4Br\\H\end{matrix}\right\} + 2(AzH^3, HBr).$$

La base dissoute dans l'acide chlorhydrique donne le chlorhydrate.

Voici les chiffres de l'analyse de ce sel :

I. $0^{gr},3911$ du sel ont donné 0,3505 d'acide carbonique et 0,1285 d'eau.

II. $0^{gr},4053$ du sel ont donné 0,3540 d'acide carbonique et 0,1375 d'eau.

III. $0^{gr},6905$ du sel ont donné $27^{cc},5$ d'azote humide. Hauteur barométrique, 760 millimètres; température, 12 degrés.

IV. $0^{gr},8585$ du sel, chauffés avec de la chaux sodée, ont donné 0,3016 de platine.

V. $0^{gr},4958$ du sel ont donné 0,2536 de chlorure d'argent.

VI. $0^{gr},4160$ du sel, chauffés avec de la chaux vive, ont donné 0,7208 d'un mélange de bromure et de chlorure d'argent.

Composition déduite de ces nombres :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	24,40	23,80	»	»	»	»
Hydrogène.	3,64	3,76	»	»	»	»
Azote......	»	»	4,77	4,98	»	»
Chlore.....	»	»	»	»	12,65	»
Brome.....	»	»	»	»	»	52,80

Ces nombres s'accordent avec la formule donnée plus haut, ainsi qu'on le voit par le tableau suivant, où les chiffres donnés par l'expérience et par la théorie sont mis en regard :

	Théorie.		Moyenne des expériences.
12 équival. de carbone.	72,00	24,69	24,10
10 équiv. d'hydrogène.	10,00	3,44	3,70
1 équiv. d'azote......	14,00	4,80	4,87
1 équiv. de chlore....	35,50	12,19	12,65
2 équiv. de brome....	160,00	54,88	52,80 (1)
	291,50	100,00	

L'hydrochlorate de dibrom-allyl-ammoniaque possède une teinte jaunâtre; il est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther. Sa saveur, très-caractéristique, est douce et en même temps pénétrante et aromatique.

Exposé longtemps à la température de 100 degrés, il prend une couleur foncée provenant sans doute d'une lé-

(1) Il y a une perte sur le brome, résultant de ce que le sel n'était pas parfaitement sec; j'ai trouvé qu'il était très-difficile de le dessécher complétement dans le vide.

gère décomposition; néanmoins ce n'est pas un corps instable, et il supporte une température très-élevée, sans subir une décomposition notable. Il se sublime en partie à la température de 160 degrés.

En ajoutant de l'azotate d'argent à une solution aqueuse du sel, tout le chlore est précipité sous forme de chlorure d'argent. Le brome reste en solution. Ceci prouve clairement que ces corps jouent deux rôles différents dans la molécule de sel.

Chlorure de platine et chlorhydrate de dibrom-allyl-ammoniaque. — L'analyse du sel double formé par le chlorhydrate de la base nouvelle et par le chlorure de platine, m'a mis à même de confirmer la formule donnée plus haut, et de fixer le poids atomique de cette base.

On obtient ce sel double avec la plus grande facilité, et dans un état de pureté parfaite, en mélangeant des solutions concentrées froides du chlorhydrate et de bichlorure de platine. Il se sépare bientôt un précipité d'un jaune orangé vif; on le lave soigneusement avec de l'alcool absolu, dans lequel il est presque insoluble, pour enlever l'excès de bichlorure de platine. Le sel ainsi obtenu, préparé dans diverses opérations, et séché à 100 degrés, a donné les nombres suivants à l'analyse :

I. $0^{gr},5946$ de sel ont donné 0,3430 d'acide carbonique et 0,1253 d'eau.

II. $0^{gr},3611$ du sel ont donné 0,0771 de platine.

III. $0^{gr},3620$ du sel ont donné 0,0766 de platine.

IV. $0^{gr},2243$ du sel ont donné 0,0472 de platine.

Ces nombres s'accordent parfaitement avec la formule

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\}HCl + PtCl^2,$$

ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

	Théorie.		Expériences. I.	II.	III.	IV.
12 éq. de carbone.	72,00	15,61	15,73	»	»	»
10 éq. d'hydrogène	10,00	2,17	2,34	»	»	»
1 éq. d'azote....	14,00	3,03	»	»	»	»
3 éq. de chlore..	106,50	23,10	»	»	»	»
2 éq. de brome..	160,00	34,69	»	»	»	»
1 éq. de platine..	98,70	21,40	»	21,35	21,16	21,05
	461,20	100,00				

Préparation de la dibrom-allyl-ammoniaque. — Lorsqu'on ajoute de la potasse étendue à une solution de chlorhydrate de dibrom-allyl-ammoniaque, la base est mise en liberté et se précipite après quelque temps sous forme d'une huile pesante. J'ai soumis ce corps à l'analyse, après l'avoir lavé à l'eau pour enlever la potasse adhérente, et séché, dans le vide, sur de l'acide sulfurique.

Il n'est pas distillable sans décomposition.

L'analyse a donné :

I. $0^{gr},3432$ du corps ont donné 0,3642 d'acide carbonique et 0,1174 d'eau.

II. 0,3586 du corps ont donné 0,3845 d'acide carbonique et 0,1078 d'eau.

III. $0^{gr},3206$ du corps ont donné 0,3430 d'acide carbonique et 0,1114 d'eau.

Ces chiffres correspondent à la formule

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\},$$

comme on voit par le tableau suivant :

	Théorie.		Expériences.		
			I.	II.	III.
12 éq. de carbone.....	72,00	28,24	28,93	29,22	29,17
9 éq. d'hydrogène...	9,00	3,53	3,80	3,34	3,86
1 éq. d'azote........	14,00	5,49	»	»	»
2 éq. de brome......	160,00	62,74	»	»	»
	255,00	100,00			

Les produits analysés provenaient de préparations différentes, et celui de la dernière analyse avait été précipité par l'ammoniaque.

La dibrom-allyl-ammoniaque est très-peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et acétique. Son goût est analogue à celui du chlorhydrate. Elle fume au contact de l'acide chlorhydrique et bleuit le papier de tournesol.

Cependant c'est une base faible, incapable de précipiter le cuivre et l'argent de leurs sels.

Elle ne paraît pas avoir une grande tendance à former des sels cristallisables.

Le sulfate se prépare aisément en dissolvant la base dans de l'acide sulfurique faible, et enlevant l'excès d'acide par le carbonate de baryte. En filtrant et en évaporant la solution, on obtient une masse gommeuse, qui n'a que peu de tendance à cristalliser.

Chlorure de mercure et dibrom-allyl-ammoniaque. — Ces deux corps donnent ensemble un composé qui apparaît sous forme d'un volumineux précipité blanc, lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de dibrom-allyl-ammoniaque et de bichlorure de mercure, en prenant ce dernier en excès. L'excès de chlorure peut être enlevé par lavage à l'eau, la combinaison formée étant presque insoluble dans ce liquide.

Le composé séché dans le vide, sur de l'acide sulfurique, a donné à l'analyse :

I. $0^{gr},4130$ du corps ont donné 0,2138 d'acide carbonique et 0,0781 d'eau.

II. $0^{gr},2788$ du corps ont donné 0,1499 d'acide carbonique et 0,0497 d'eau.

III. $0^{gr},5052$ du corps ont donné 0,2268 de sulfure de mercure.

IV. $0^{gr},2690$ du corps ont donné 0,1562 de chlorure d'argent (1).

V. $0^{gr},4446$ du corps, chauffés avec de la chaux vive, ont donné 0,5534 d'un mélange de bromure et de chlorure d'argent.

$0^{gr},5123$ de ce mélange ont perdu 0,0676 sous l'action du chlore.

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$2(HgCl) + Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\},$$

qu'on peut écrire

$$HgCl + Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ Hg \end{matrix}\right\}HCl,$$

ainsi que le montre le tableau suivant :

	Théorie.		Expériences. I.	II.	III.	IV.	V.
2 éq. de carbone...	72	13,69	14,12	14,66	»	»	»
9 éq. d'hydrogène..	9	1,72	2,10	1,98	»	»	»
1 éq. d'azote......	14	2,66	»	»	»	»	»
2 éq. de mercure..	200	38,02	»	38,70	»	»	»
2 éq. de chlore.....	71	13,50	»	»	»	14,36	13,63
2 éq. de brome....	160	30,41	»	»	»	»	29,53
	526						

(1) Cette détermination a été faite en dissolvant le composé dans l'acide azotique faible et en précipitant par l'azotate d'argent ; le chlore seul est précipité ; le brome reste en dissolution.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose avec formation d'un composé brillant d'une couleur pourpre. Il est soluble dans l'alcool, et s'en sépare, par cristallisation, en longues aiguilles.

Il se dissout aussi dans les acides chlorhydrique et azotique faibles. La solution chlorhydrique donne, avec la potasse, un précipité blanc, qui devient peu à peu jaune.

Action de l'iodure d'éthyle sur la dibrom-allyl-ammoniaque; éthyl-dibrom-allyl-ammoniaque. — Pour confirmer la formule de la nouvelle base, et pour avoir plus de données sur sa constitution, j'ai cru utile de m'assurer si elle renfermait encore 1 équivalent d'hydrogène capable d'être remplacé par un radical organique. C'est dans ce but que j'ai examiné l'action de l'iodure d'éthyle sur la base. L'expérience a été conduite de la manière suivante.

Deux grammes de la base ont été mélangés avec un grand excès d'iodure d'éthyle, et le mélange a été introduit dans un long tube, qu'on a ensuite scellé à la lampe.

La base s'est dissoute complétement dans l'iodure; mais en chauffant au bain-marie, une huile épaisse, dans laquelle on pouvait apercevoir quelques cristaux, s'est séparée bientôt et s'est réunie au fond du tube. Après avoir chauffé le tube pendant vingt heures, on l'a ouvert et on a séparé aussi bien que possible, par distillation au bain-marie, l'excès d'iodure d'éthyle. Le résidu, qui était formé de l'iodhydrate de la base éthylée, a été ensuite dissous dans l'eau chaude, dans laquelle il est soluble, et de la potasse a été ajoutée à la solution.

La base éthylée, mise en liberté, s'est précipitée sous forme d'une huile pesante, qui bien lavée à l'eau, séchée sur l'acide sulfurique, dans le vide, a été soumise à l'analyse. La solution aqueuse, neutralisée par l'acide azotique, a donné avec l'azotate d'argent un abondant précipité d'iodure d'argent. Je propose de donner à la base ainsi formée le nom d'*éthyl-dibrom-allyl-ammoniaque*.

L'analyse a donné pour 0,2432 de la base, 0,3051 d'acide carbonique et 0,1067 d'eau.

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\},$$

ainsi que le fait voir le tableau suivant :

	Théorie.		Expérience.
16 équival. de carbone...	96,00	33,92	34,21
13 équival. d'hydrogène..	13,00	4,59	4,87
1 équival. d'azote......	14,00	4,94	»
2 équival. de brome....	160,00	56,55	»
	283,00	100,00	

Les équations suivantes indiquent le mode de formation de cette base :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\} + C^4H^5I = Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} HI$$

et

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} HI + KO = Az\left\{\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} + KI + HO.$$

Ce corps possède une saveur extrêmement amère et pénétrante et une odeur ressemblant un peu à celle de la noix muscade. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. Il se comporte comme un alcali, vis-à-vis du papier réactif, et constitue même une base plus énergique que celle dont il dérive, car la nouvelle base précipite l'oxyde de cuivre de ses sels. J'aurais voulu essayer d'introduire dans cette base une seconde molécule d'éthyle, mais j'en ai été empêché par le manque de matière.

Pour m'assurer si la dibrom-allyl-ammoniaque pouvait être dérivée du bromure de propylène bromé ($C^6 H^5 Br Br^2$), obtenu par le propylène, j'ai soumis aussi ce corps à l'action d'une solution alcoolique d'ammoniaque, dans les mêmes conditions que le tribromure d'allyle.

Dans ce cas aussi il se sépare des cristaux de bromhydrate d'ammoniaque, mais en quantité bien moindre qu'avec le tribomure d'allyle, quand même le tube est chauffé pendant plus longtemps. En ouvrant le tube et en ajoutant de l'eau, on voit se séparer une huile pesante, en quantité à peu près égale à celle du bromure employé. Elle est tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique. Son point d'ébullition est de beaucoup inférieur à celui du bromure de propylène bromé, car la plus grande partie passe à la distillation entre 107 et 120 degrés. Néanmoins l'analyse a montré que sa composition ne diffère pas beaucoup de celle de ce corps.

Voici les nombres obtenus :

I. $0^{gr},3066$ de l'huile ont donné 0,1579 d'acide carbonique et 0,0481 d'eau.

II. $0^{gr},4081$ de l'huile ont donné 0,8052 de bromure d'argent.

Ces nombres s'accordent assez bien avec la formule empirique

$$C^{12} H^9 Br^5$$

ou

$$\left\{ \begin{matrix} C^6 H^4 Br^2 \\ C^6 H^5 Br^3 \end{matrix} \right\},$$

ainsi que le montre le tableau suivant ;

	Théorie.	Expériences. I.	Expériences. II.
Carbone.......	14,96	14,04	»
Hydrogène......	1,87	1,74	»
Brome.........	83,17	»	83,94
	100,00		

RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE ET SUR SA TRANSFORMATION EN ACÉTAL;

PAR MM. AD. WURTZ ET A. FRAPOLLI.

En traitant l'aldéhyde par le perchlorure de phosphore, l'un de nous a obtenu, il y a quelque temps, un produit chloré, bouillant à 58 degrés et dont la composition est représentée par la formule

$$C^2 H^4 Cl^2 \ (1).$$

Pour obtenir ce corps on opère de la manière suivante : du perchlorure de phosphore est introduit dans un ballon que l'on place dans un mélange réfrigérant, et dans lequel on fait arriver lentement de la vapeur d'aldéhyde. L'aldéhyde est contenue elle-même dans un ballon que l'on plonge dans l'eau tiède. On fait réagir les deux substances dans le rapport des équivalents, c'est-à-dire que l'on prend environ 21 parties d'aldéhyde sur 100 parties de perchlorure de phosphore. Ce chlorure se liquéfie peu à peu au contact de l'aldéhyde qui se condense. Lorsque toute l'aldéhyde a passé, on abandonne le mélange pendant quelques heures à lui-même, puis on le distille, en recueillant à part ce qui se volatilise avant 100 degrés. On agite le produit distillé avec de l'eau froide, puis avec une solution de potasse caustique. Le chloroxyde de phosphore qu'il renferme est ainsi enlevé, en même temps que des traces d'aldéhyde, et il reste un liquide chloré plus dense que l'eau.

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLV, page 1015 (14 décembre 1857). M. Geuther a obtenu le même corps de son côté et l'a décrit dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CV, page 321, mars 1858; trois mois par conséquent après la publication de mes résultats. Voir à cet égard la Note insérée dans ces *Annales*, tome LIV, page 104, à la suite du Mémoire de M. Geuther. (A. W.)

On le déshydrate par le chlorure de calcium et on le rectifie. La plus grande partie passe à 58 degrés. Mais à la fin de la distillation le thermomètre s'élève de 1 à 2 degrés.

Le liquide ainsi obtenu est un isomère du chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais). Des expériences ultérieures devront décider s'il est isomérique ou identique avec le chlorure d'éthyle chloré. — On peut l'appeler provisoirement chlorure d'éthylidène. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},425$ de matière ont donné 0,386 d'acide carbonique et 0,169 d'eau.

II. $0^{gr},275$ de matière ont donné 0,788 de chlorure d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	I.	II.		Théorie.
Carbone......	24,72	»	C^2...	24,24
Hydrogène...	4,41	»	H^4...	4,04
Chlore.......	70,87	»	Cl^2...	71,72

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^2H^4O}_{\text{Aldéhyde.}} + PhCl^5 = \underbrace{PhOCl^3}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + \underbrace{C^2H^4Cl^2}_{\text{Chlorure d'éthylidène.}}.$$

Nous avons pensé qu'en réagissant sur l'acétate d'argent, le nouveau chlorure donnerait naissance à du chlorure d'argent et au composé $C^2H^4O, C^4H^6O^3$, qui prend naissance, d'après M. Geuther, par l'action de l'acide acétique anhydre sur l'aldéhyde. — Cette prévision ne s'est point réalisée. — Le chlorure $C^2H^4Cl^2$ est à peu près sans action sur l'acétate d'argent à la température de 100 degrés.

Il est doué, en général, d'une certaine stabilité. La po-

alcoolique l'attaque à peine. Lorsqu'on distille le
nge des deux corps, le composé $C^2H^4Cl^2$ passe le pre-
, entraînant un peu d'alcool, dont on peut le séparer
ment par un lavage à l'eau. Le produit ainsi recueilli
shydraté commence à bouillir avant 58 degrés et dis-
sans altération. — Il a donné à l'analyse des résultats
roisins de ceux qu'exige la formule

$$C^2H^4Cl^2.$$

Matière employée...	0,405
Acide carbonique...	0,370
Eau..............	0,172

l'on tire

C.............	24,9
H............	4,7

-être était-il mélangé d'une petite quantité d'alcool,
acétal.

ous avons essayé de réaliser la formation de ce dernier
s par l'action du chlorure $C^2H^4Cl^2$ sur l'éthylate de
e selon l'équation

$$\cdot Cl^2 + 2(C^2H^5NaO) = C^2H^4(C^2H^5)^2O^2 + 2NaCl.$$

ammes de chlorure ont été enfermés dans un matras
épais avec un grand excès d'éthylate de soude dissous
l'alcool, et le mélange a été chauffé pendant quatre à
heures au bain-marie.

u bout de ce temps la réaction paraissait terminée ; le
as a été refroidi à — 15 degrés, puis ouvert et mis
ommunication avec un récipient à boule, refroidi de
5 à — 18 degrés. En chauffant légèrement le matras,
dégagé, en abondance, un gaz qui s'est condensé en un
de très-fluide. En enlevant le récipient du mélange
gérant, on a vu ce liquide entrer en ébullition et se

résoudre presque entièrement en un gaz qui a été recueilli. Ce gaz était du chlorure d'aldéhydène ou éthylène chloré, C^2H^3Cl (1), comme le prouve l'analyse suivante :

Gaz employé......	3,30
Air..............	5,00
Oxygène..........	13,05
	21,55
Acide carbonique...	6,92
Oxygène consommé.	9,42

On le voit, ce gaz donne sensiblement 2 fois son volume d'acide carbonique, et exige pour sa combustion complète 2 $\frac{3}{4}$ de fois son volume d'oxygène.

Pour démontrer l'identité de ce gaz avec le chlorure d'aldéhydène de M. Regnault, nous l'avons soumis à deux épreuves. Nous avons déterminé comparativement la solubilité des deux gaz dans l'eau et dans l'alcool, et nous avons traité par le chlore le gaz que nous avons obtenu :

Un volume d'eau à 25 degrés dissout 0,81 volumes d'éthylène chloré $C^2H^4Cl^2$ provenant de la liqueur des Hollandais.

Un volume d'eau à 25 degrés dissout 0,81 volumes de chlorure d'aldéhydène provenant de l'aldéhyde.

Un volume d'alcool absolu absorbe à 22°,9, 54,5 volumes d'éthylène chloré.

Un volume d'alcool absolu absorbe à 22°,5, 55,1 volumes de chlorure d'aldéhydène.

Dans une expérience où nous avions traité 15 grammes du chlorure $C^2H^4Cl^2$ par l'éthylate de soude, nous avons recueilli environ 1^{lit} $\frac{1}{2}$ de gaz chloré. L'ayant mélangé avec son volume de chlore, nous avons obtenu un liquide

(1) Quatre volumes de ce gaz exigent 11 volumes d'oxygène pour leur combustion complète. Le chlore est mis en liberté en présence d'un excès d'oxygène et est absorbé par le mercure

dense, renfermant plusieurs produits chlorés. Nous l'avons séparé en trois produits par la distillation fractionnée : un produit bouillant de 113 à 118 degrés, un autre de 118 à 130 degrés, un troisième de 130 à 140 degrés. Nous avons analysé les deux premiers :

I. 0gr,284 du produit bouillant de 113 à 118 degrés ont donné 0,1955 d'acide carbonique.

II. 0gr,226 du même produit ont donné 0,735 de chlorure d'argent.

III. 0gr,261 du produit bouillant de 118 à 130 degrés ont donné 0,164 d'acide carbonique et 0,058 d'eau.

IV. 0gr,1935 du même produit ont donné 0,6305 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Produit bouillant de 113 à 118°.	Prod. bouillant de 118 à 130°.		Théorie.
Carbone....	18,73	17,14	C^2..	17,96
Hydrogène..	»	2,48	H^3..	2,24
Chlore.....	80,45	80,60	Cl^3..	79,80
				100,00

Le composé, $C^2H^3Cl^3$, que M. Regnault a obtenu en traitant la liqueur des Hollandais par le chlore et qu'on peut regarder comme identique avec le précédent, bout à 115 degrés.

L'identité ainsi démontrée des deux gaz dont il s'agit, nous paraît un fait curieux ; elle marque la relation intime et le point de rencontre, pour ainsi dire, de deux séries de composés isomériques, les uns dérivés du glycol (liqueur des Hollandais, glycol diacétique, diéthylglycol), les autres se rattachant à l'aldéhyde (chlorure d'éthylidène, combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre, acétal).

Quoi qu'il en soit, dans la réaction dont il s'agit, l'éthy-

lène chloré se forme selon l'équation suivante :

$$C^2H^4Cl^2 + C^2H^5NaO = C^2H^3Cl + C^2H^6O + NaCl.$$

Nous devons ajouter que l'alcool qui reste dans le ballon après le dégagement du gaz C^2H^3Cl, exhale distinctement l'odeur de l'acétal. Mais nous n'avons pas réussi à en séparer ce composé.

En raison des différences qui existent entre les affinités du chlore, du brome et de l'iode, on voit souvent se réaliser avec les bromures et les iodures des réactions qui échouent avec les chlorures. La chimie organique offre beaucoup d'exemples de cette particularité. En voici un nouveau. Le bromure d'éthylidène donne de l'acétal lorsqu'on le traite par l'éthylate de soude. La réaction est représentée par l'équation formulée plus haut. Elle s'accomplit avec une singulière énergie.

La difficulté de cette expérience consiste dans la préparation du bromure d'éthylidène. Ce corps prend naissance lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'aldéhyde dans du pentabromure de phosphore refroidi. Il se forme du bromoxyde de phosphore et du bromure d'éthylidène. Il ne faut point songer à séparer ces deux corps par distillation fractionnée; le bromure organique se décomposerait. On se débarrasse du bromoxyde en introduisant dans le mélange des morceaux de glace avec lesquels on l'agite et qu'on renouvelle à mesure qu'ils fondent; on obtient ainsi un liquide jaune, dense, insoluble dans l'eau, se décomposant rapidement au contact de ce liquide, pour peu que la température s'élève, et qu'il est impossible, en raison de cette facile altération, non-seulement de préparer à l'état de pureté, mais même de conserver sans décomposition. Il noircit au bout de quelques jours. Ce liquide renferme du bromure d'éthylidène. Les analyses suivantes prouvent qu'il est mélangé avec une certaine quantité de bromoxyde de phosphore et un composé plus

riche en carbone résultant soit de sa décomposition spontanée, soit de l'action de l'eau. Voici les nombres obtenus :

I. $0^{gr},583$ de matière ont donné 0,265 d'acide carbonique et 0,093 d'eau.

II. $0^{gr},599$ de matière ont donné 0,283 d'acide carbonique et 0,099 d'eau.

III. $0^{gr},578$ de matière ont donné 1,087 de bromure d'argent.

IV. $1^{gr},480$ de matière ont donné 0,154 de pyrophosphate de magnésie. Cette quantité correspond à 26,89 p. 100 de $PhOBr^3$ renfermant 21,48 de brome.

La quantité de bromure organique contenue dans le mélange s'élevait donc à 73,11 pour 100 renfermant :

	I.	II.	$C^2H^4Br^2$.
Carbone.	12,39	12,88	9,42
Hydrogène. ..	1,77	1,83	1,49
Brome.......	58,54	»	62,20
	72,70		73,11

Quoi qu'il en soit, lorsqu'on ajoute ce composé, ou plutôt ce mélange, par petites portions, à de l'éthylate de soude sec et renfermé dans un ballon refroidi à — 12 degrés, une réaction très-vive se manifeste : du produit de cette réaction on peut séparer par distillation une petite quantité d'acétal.

Voici l'analyse de l'acétal obtenu et qui a été purifié par distillation sur du sodium.

$0^{gr},160$ de matière ont donné 0,174 d'eau.

$0^{gr},113$ de matière ont donné 0,254 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
Carbone....	61,20	»	C^6..	61,02
Hydrogène..	»	12,08	H^{14}.	11,86
Oxygène....	»	»	O^2..	27,12
				100,00

La synthèse de l'acétal à l'aide du bromure que nous venons de décrire est une opération très-laborieuse. Elle réussit facilement au moyen du procédé suivant qui permet de réaliser en deux phases parfaitement distinctes et par conséquent de suivre pas à pas cette curieuse transformation.

Action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur l'aldéhyde. — On ajoute à de l'aldéhyde deux fois son volume d'alcool absolu, on place dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le liquide et on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. L'opération terminée, on trouve deux couches dans le vase, une couche éthérée supérieure, une couche aqueuse inférieure, saturée d'acide chlorhydrique et que l'on rejette. Cette dernière noircit au bout de quelques heures.

Le liquide éthéré, distillé sur du marbre en poudre, commence à passer vers 56 degrés, mais le point d'ébullition s'élève continuellement jusqu'au delà de 100 degrés. La plus grande partie passe de 85 à 100 degrés. A chaque distillation le produit se décompose, de l'acide chlorhydrique se dégage et il reste un résidu charbonneux assez considérable. Le produit se décomposant ainsi par la distillation, on ne pouvait pas s'attendre à ce qu'il donnât des résultats très-satisfaisants à l'analyse.

I. $0^{gr},356$ du produit bouillant à 85 degrés ont donné 0,536 d'acide carbonique et 0,2965 d'eau.

II. $0^{gr},313$ du même produit ont donné 0,392 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},4295$ d'un produit bouillant de 95 à 97 degrés ont donné 0,711 d'acide carbonique et 0,368 d'eau.

IV. $0^{gr},1664$ d'un produit bouillant à 98 degrés ont donné 0,204 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.				
	Prod. bouill. à 85°.	Pr. bouil. de 95 à 97°.	Pr. bouill. vers 98°.		Théorie.
Carbone....	41,05	45,14	»	C^4..	44,24
Hydrogène..	9,25	9,51	»	H^9.	8,29
Chlore......	30,89	»	30,34	Cl..	32,71
Oxygène....	»	»	»	O..	14,76
					100,00

Bien qu'incorrectes, ces analyses confirment néanmoins la formule

$$C^4H^9ClO,$$

qui représente un composé mixte renfermant les éléments de l'aldéhyde, de l'alcool et de l'acide chlorhydrique moins ceux de l'eau, et formé en vertu de la réaction suivante :

$$C^2H^4O + C^2H^6O + HCl = C^4H^9ClO + H^2O.$$

Ce composé est en quelque sorte de l'acétal dans lequel un groupe, C^2H^5O, équivalent à HO, a été remplacé par Cl.

Lorsqu'on chauffe le chlorure précédent pendant trois à quatre heures au bain-marie et en vase clos avec de l'éthylate de soude et qu'on distille le produit au bout de ce temps, on obtient un liquide spiritueux. Une solution de chlorure de calcium agitée avec ce liquide en sépare une couche abondante d'acétal qu'il est très-facile de purifier par distillation sur du chlorure de calcium en poudre et finalement sur du sodium.

L'acétal obtenu possède toutes les propriétés que M. Stas attribue à ce corps. Il bout à 104 degrés. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},2755$ de matière ont donné 0,620 d'acide carbonique et 0,308 d'eau.

$0^{gr},422$ de matière ont donné 0,941 d'acide carbonique et 0,470 d'eau.

En centièmes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone....	61,36	60,80	C^6....	61,03
Hydrogène..	12,40	12,36	H^{14}...	11,86
Oxygène....	»	»	O^2....	27,06
				100,00

Ces expériences ont mis dans tout leur jour les relations intimes qui existent entre l'acétal et l'aldéhyde, et que M. Stas exprimait autrefois en envisageant l'acétal comme une combinaison d'aldéhyde et d'éther

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4O \\ (C^2H^5)^2O \end{matrix}\right\}.$$

De cette formule on peut rapprocher la formule

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\}O^2$$

que l'un de nous a proposée à une époque où l'on pouvait croire que l'acétal se rattachait au glycol. L'expérience nous a appris qu'il n'en est rien : le diéthylglycol et l'acétal sont isomériques et non identiques. La formule rationnelle dont il s'agit doit donc être abandonnée ; elle s'applique au diéthylglycol et non pas à l'acétal. Quoi qu'il en soit, les expériences synthétiques qui ont été décrites dans cette Note prouvent incontestablement que l'acétal renferme deux groupes éthyliques, et confirment ainsi les déductions que l'un de nous avait tirées de quelques recherches analytiques entreprises sur le même sujet (1).

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XLVIII, page 372.

SUR LA TRANSFORMATION EN SUCRE

De la chitine et de la tunicine, principes immédiats contenus dans les tissus des animaux invertébrés;

PAR M. BERTHELOT.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 2 août 1858 (1).

L'étude des principes immédiats qui remplissent les mêmes fonctions physiologiques dans les diverses classes du règne animal, mérite surtout d'être poursuivie au point de vue de la comparaison des propriétés et de la composition de ces principes avec le rôle auquel ils sont destinés. Tantôt un principe immédiat paraît essentiel à l'accomplissement d'une fonction physiologique déterminée et s'y trouve affecté avec les mêmes propriétés fondamentales dans toute la série : tels sont les principes constitutifs du système nerveux. Tantôt, au contraire, une même fonction s'exécute à l'aide d'organes formés par des principes immédiats tout à fait distincts : tel est le caractère des substances organiques dont l'association avec des sels minéraux constitue le squelette des diverses classes d'animaux.

La partie organique du squelette des vertébrés est formée essentiellement par des matières azotées insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans les alcalis et très-voisines, par leurs caractères, de l'albumine et des corps analogues. On sait que la gélatine résulte de l'action pro-

(1) Je reproduis ici ce Mémoire, tel que je l'ai présenté à l'Académie des Sciences au mois d'août, et remis à la rédaction des *Annales* au mois d'octobre 1858. Depuis lors, divers savants se sont occupés de l'étude des mêmes principes immédiats à des points de vue en partie différents, en partie analogues aux miens. Plusieurs de ces savants ont bien voulu rappeler les résultats que j'avais obtenus. Mais je n'ai point cru devoir introduire dans ma rédaction l'énoncé de ces nouvelles recherches, afin de ne point jeter de confusion dans l'histoire de ce point de la science.

longée de l'eau bouillante sur ces mêmes matières azotées.

Mais la partie organique du squelette des invertébrés est constituée en grande partie par des principes tout à fait distincts des matières gélatineuses. La nature de ces principes varie : tantôt ils se rapprochent des substances cornées, tantôt ils présentent une résistance beaucoup plus grande à l'action des réactifs et offrent une analogie remarquable avec les principes immédiats les plus essentiels des tissus végétaux (1).

Telles sont, par exemple, la *chitine*, l'une des parties constitutives du squelette des crustacés, des arachnides, des insectes, et de divers zoophytes, infusoires, etc., et la matière principale de l'enveloppe de certains mollusques tuniciers et de certains autres infusoires.

Ces deux principes possèdent en commun les propriétés suivantes : ils sont insolubles dans l'eau froide ou bouillante, dans l'alcool, dans l'acide acétique, dans les dissolvants proprement dits, etc. ; ils ne sont attaqués ni par la potasse concentrée et bouillante, ni par les acides étendus, et ils ne présentent point les réactions caractéristiques des substances analogues à l'albumine.

La chitine découverte par Odier dans le squelette des insectes et des crustacés (2) examinée d'abord par M. Lassaigne (3), qui y a reconnu la présence de l'azote, et par M. Payen (4), a été plus particulièrement étudiée par M. Schmidt (5), et depuis par MM. Fremy (6), Lehmann,

(1) *Voir* les travaux de MM. Schmidt, Fremy, Schlossberger, etc., et le résumé général publié dans la *Thier Chemie* von J. Schlossberger, 225-262 (1856).

(2) *Journal de Pharmacie*, 2e série, tome IX, page 560 (1823).

(3) *Comptes rendus*, tome XVI, page 1087 (1843).

(4) *Comptes rendus*, tome XVII, page 227 (1843).

(5) *Annuaire de Milion* pour 1846, page 808.

(6) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 94 (1855). Ce savant n'a point trouvé d'azote dans la chitine de crustacés qu'il a examinée ; mais cette absence d'azote doit être attribuée sans doute à l'examen d'un échantillon exceptionnel. (Voir le présent Mémoire, page 155).

Schlossberger (1), etc. La chitine renferme un quinzième de son poids d'azote, que les réactifs ne peuvent éliminer sans la détruire, d'après les analyses de MM. Schmidt, Lehmann, Schlossberger, et mes analyses personnelles. Sa composition centésimale est telle, qu'on peut la représenter par la combinaison d'un isomère de la cellulose avec un isomère de la fibrine musculaire.

Quant à la matière principale contenue dans l'enveloppe des tuniciers, elle a été découverte et analysée par M. Schmidt. Elle peut être obtenue exempte d'azote : dans cet état, elle possède la même composition que la cellulose, $C^{12}H^{10}O^{10}$, comme le prouvent les expériences de M. Schmidt (2), confirmées par celles de MM. Löwig et Kölliker (3), Payen (4), et par les miennes propres. Comme ce principe est tout à fait distinct de la cellulose végétale par ses propriétés physiques, par sa structure et par ses caractères chimiques, j'ai pensé qu'il était nécessaire, pour éviter toute confusion, de le désigner par une appellation distincte et univoque, celle de *tunicine*.

Du reste, les propriétés de la chitine et de la tunicine, comme celles de la plupart des principes immédiats qui constituent les tissus organisés, cellulose, albumine, fibrine, etc., semblent s'appliquer, non à deux principes immédiats individuellement définis, mais à deux groupes de principes distincts. Suivant l'espèce et l'âge des êtres vivants auxquels ils appartiennent, les principes compris dans un même groupe peuvent différer entre eux par une résistance très-inégale à l'action des réactifs, depuis une résistance presque absolue jusqu'à une attaque relativement facile.

---

(1) SCHLOSSBERGER, *Thier Chemie*, page 227.

(2) *Annuaire de Millon* pour 1846, page 812. — *Thier Chemie* von J. Schlossberger, pages 251 et suivantes.

(3) *Annuaire de Millon* pour 1847, page 694.

(4) *Comptes rendus*, tome XXII, page 581 (1846).

Quoi qu'il en soit, on est conduit à rapprocher ces principes de ceux qui constituent les tissus des végétaux. En effet, la tunicine est isomérique avec la cellulose, et la chitine offre dans ses propriétés et dans sa composition une analogie évidente avec ces deux substances.

Mais de tels rapprochements, fondés sur la composition centésimale, n'établissent aucune analogie fondamentale entre les fonctions chimiques et les réactions des principes immédiats végétaux et celles des principes constitutifs des enveloppes des invertébrés. Bien plus, les expériences tentées jusqu'ici dans cette direction sont demeurées infructueuses.

Pour démontrer l'existence de liens plus réels et plus complets, j'ai cherché à faire subir à ces derniers principes la transformation la plus caractéristique de la cellulose végétale, la transformation en vertu de laquelle cette substance fixe les éléments de l'eau et se change en sucre fermentescible.

Je décrirai successivement les expériences que j'ai exécutées sur la tunicine et sur la chitine.

I. Je dois à l'obligeance de M. Valenciennes les enveloppes d'ascidies sur lesquelles j'ai opéré (*Cynthia papillata*, Sav.). Après les avoir isolées, je les ai fait bouillir pendant quelques heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, j'ai enlevé l'acide par des lavages et des décantations successifs, puis j'ai fait bouillir la portion insoluble avec une solution de potasse marquant 32 degrés à l'aréomètre; j'ai lavé la partie insoluble avec de l'eau distillée, toujours en opérant par décantation, jusqu'à ce que l'eau de lavage fût parfaitement neutre. Enfin j'ai fait sécher la tunicine purifiée et je l'ai soumise à l'analyse.

Pendant la durée de cette purification, il est essentiel d'opérer tous les lavages par décantation, sans jamais placer la tunicine en contact avec du linge ou du papier : filtres ou dessiccateurs; en effet, les parcelles de papier qui pourraient

adhérer à la tunicine, et qu'il est difficile d'éviter complétement, constitueraient une cause d'erreur assez grave, surtout dans l'opération qui a pour but de former du sucre.

Voici les nombres formés par l'analyse de la tunicine séchée à 100 degrés :

C..........	44,6
H.........	6,1

La formule

$$C^{12} H^{10} O^{10}$$

exige :

C..........	44,4
H.........	6,2

Voici quelques-uns de ses caractères :

A l'état sec, c'est une substance blanche et opaque, de consistance presque cornée, privée de toute structure cristalline, insoluble dans tous les dissolvants. A l'état humide, elle est molle, souple et tenace comme une peau de gant; du reste, cette ténacité varie sans doute avec l'espèce et l'âge des individus qui fournissent la tunicine. Examinée au microscope, elle présente une structure fibreuse analogue à celle des tissus animaux et tout à fait distincte de celle de la cellulose végétale. Elle s'en écarte également par ses réactions. A la vérité, si on l'imbibe successivement avec de l'acide sulfurique concentré et une solution d'iode, elle prend une coloration bleuâtre très-pâle, mais plus analogue à celle que la cholestérine acquiert, dans les mêmes conditions, qu'à celle de la cellulose végétale. Elle s'éloigne tout à fait de ce dernier corps par sa résistance aux acides, résistance très-supérieure à celle du ligneux le plus cohérent. C'est ainsi qu'on peut la faire bouillir pendant plusieurs semaines avec les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, sans l'altérer sensiblement, tandis que la cellulose, dans ces conditions, se change en sucre d'abord, puis en matières brunes et humoïdes.

Le gaz fluoborique, qui carbonise presque instantanément la cellulose en toutes ses formes, n'agit pas à froid sur la tunicine desséchée à l'air libre. Si elle est humide, elle l'absorbe, en se liquéfiant peu à peu et en se colorant sensiblement. Elle acquiert ainsi la propriété de former avec l'eau une dissolution qui réduit légèrement le tartrate de cuivre et de potasse : ce caractère semble indiquer la formation d'un peu de sucre, mais la proportion de ce corps était trop faible pour être isolée.

Bref, la résistance de la tunicine à l'action des réactifs est si grande, que pour la vaincre il faut, en général, employer des agents qui dépassent le but et seraient propres, non à produire du sucre, mais à le détruire s'il préexistait.

Cependant, après un grand nombre d'essais infructueux, j'ai réussi à opérer cette transformation d'une manière régulière, à l'aide d'un tour de main particulier emprunté à l'industrie, et dans lequel on a recours à des affinités très-puissantes, mais agissant pendant un temps très-court. On délaye la tunicine sèche dans l'acide sulfurique concentré et froid : peu à peu la matière s'y liquéfie, sans se colorer sensiblement. On verse alors le liquide goutte à goutte dans 100 fois son poids d'eau bouillante : on fait bouillir pendant une heure, on sature par la craie, on évapore avec précaution la liqueur filtrée, etc., et on obtient enfin un liquide sirupeux, mélange de sucre avec une substance non déterminée. Ce liquide réduit énergiquement le tartrate cupropotassique et est bruni par la potasse bouillante; délayé dans l'eau et mêlé avec la levûre de bière, il fermente avec production d'acide carbonique pur et d'alcool. Ce dernier corps a été isolé par distillation, et séparé de l'eau au moyen du carbonate de potasse cristallisé. Ces divers caractères établissent la formation d'un sucre analogue au glucose, aux dépens du principe contenu dans l'enveloppe des ascidies.

II. J'ai répété les mêmes expériences sur la chitine. J'ai

opéré sur la chitine du homard, sur celle de la langouste et sur celle des cantharides (1).

J'ai purifié ces substances en suivant exactement la même marche que pour la tunicine : traitements successifs par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, par la potasse concentrée et bouillante, par l'eau, etc.

La chitine de homard et de langouste a été obtenue sous la forme d'une substance blanche, tantôt opaque, tantôt translucide, conservant l'aspect et la dureté des enveloppes dont elle a été extraite. Elle ne laissait pas de cendres en proportions sensibles. La chitine de cantharide offrait une teinte noirâtre dont elle n'a pu être dépouillée.

La chitine présente vis-à-vis des réactifs, acides sulfurique et chlorhydrique, fluorure de bore, etc., une résistance plus grande encore que celle de la tunicine.

Quelle que fût l'origine de la chitine, et après les purifications les plus énergiques, telles que l'emploi de la potasse fondante, la chitine retenait de 5 à 7 centièmes d'azote, suivant les échantillons. La présence de l'azote dans la chitine ayant été contestée, j'ai porté toute mon attention sur la détermination de cet élément : j'ai opéré sur 7 échantillons distincts :

1° et 2°. Chitine de homards préparée comme il vient d'être dit, à deux années d'intervalle ;

3°. Chitine de langoustes, préparée de la même manière ;

4°. Chitine de cantharides, préparée de même ;

5°. La chitine de homards, purifiée et incomplétement divisée, a été délayée dans l'acide sulfurique concentré et le mélange versé dans l'eau bouillante. Une portion s'est dissoute ; une autre portion est demeurée non désagrégée : c'est cette portion que j'ai purifiée et soumise à l'analyse.

6°. J'ai fait la même expérience avec la chitine de cantharides.

(1) Je dois à l'obligeance de M. Menier les squelettes des cantharides sur lesquelles j'ai opéré.

7°. La chitine de homards, purifiée et réduite dans un grand état de division, a été soumise à une ébullition de plusieurs semaines avec l'acide sulfurique étendu : on a abandonné le mélange à la température ordinaire pendant 14 mois; puis on a isolé et lavé la chitine, laquelle était demeurée à peu près intacte, et on l'a fait bouillir avec une solution de potasse marquant 32 degrés à l'aréomètre; on a évaporé à sec sur un feu très-doux cette solution bouillante maintenue en contact avec la chitine. Alors on a repris par l'eau, lavé, séché et analysé la matière.

Dans toutes les analyses des sept produits qui précèdent, analyses exécutées au moyen de la chaux sodée, j'ai obtenu une proportion d'azote comprise entre 5 et 7 centièmes.

Cette présence de l'azote dans la chitine augmente l'intérêt de sa transformation en sucre, et suggère des tentatives analogues vis-à-vis des matières cornées et épidermiques.

En effet, malgré la résistance de la chitine à l'action des réactifs, résistance plus grande encore que celle de la tunicine, j'ai réussi, par le même système de procédés décrits plus haut, à la changer en un sucre analogue au glucose, réduisant fortement le tartrate cupropotassique, destructible par les alcalis et fermentant au contact de la levûre avec production d'alcool et d'acide carbonique. J'ai isolé l'alcool produit, tant avec la chitine de crustacés, qu'avec la chitine de cantharides.

Ces résultats établissent un lien nouveau et plus étroit, fondé sur une transformation chimique définie, entre les principes immédiats contenus dans l'enveloppe des invertébrés et ceux qui forment les tissus des végétaux : car ils confirment l'isomérie de la tunicine et de la cellulose et conduisent à regarder la chitine comme une combinaison intime d'un principe non azoté analogue ou identique à la tunicine avec un principe azoté analogue aux matières cornées proprement dites.

SUR LES PROPRIÉTÉS ABSORBANTES DE LA TERRE ARABLE;

PAR M. FRÉDÉRIC BRUSTLEIN.

En 1848, MM. Huxtable et Thompson découvrirent dans la terre arable une propriété nouvelle, celle de fixer certains éléments des engrais. M. Huxtable, en filtrant du purin sur de la terre, obtint un liquide incolore dépourvu de toute mauvaise odeur. A la même époque, M. H.-S. Thompson reconnut à la terre la curieuse faculté de retenir à l'état insoluble l'alcali d'une dissolution ammoniacale et même de solutions où la base ne se trouvait pas à l'état libre, mais engagée dans des combinaisons telles que le chlorhydrate, le sulfate et le nitrate d'ammoniaque. M. Th. Way (1), ayant eu connaissance de ces résultats remarquables, entreprit une longue série de recherches dans le but de déterminer la cause et les conditions de cette absorption; il trouva que la propriété absorbante des terres n'est pas limitée à l'ammoniaque seulement, mais qu'elle s'étend à toutes les bases alcalines et terreuses indispensables au développement d'un végétal, telles que la potasse, la soude, la magnésie et la chaux, libres ou engagées dans des combinaisons salines.

Après des expériences nombreuses, répétées dans le but de déterminer si la propriété de retenir les éléments des engrais existe réellement dans le sol arable, M. Way chercha à exprimer par des nombres la valeur de cette absorption. Pour cela il fit digérer un poids connu de terre avec une solution titrée du composé sur lequel il voulait opérer : la différence de la composition du liquide, avant et après

---

(1) *Journal de la Société royale d'Agriculture de Londres*, t. IX (1850).

son contact avec la terre arable, indiquait ce qui avait été absorbé.

En opérant de cette manière, M. Way a trouvé que 1 kilogramme de terre ou d'argile pouvait absorber, d'une dissolution contenant par litre 3gr,173 d'ammoniaque, libre ou combinée à un acide, des quantités d'alcali identiques pour une même terre, mais variant pour les différentes espèces de sol ou d'argile, de 1gr,57 à 3gr,921. Ces chiffres n'ont rien d'absolu; ils sont modifiés par le degré de concentration de la liqueur employée et les proportions dans lesquelles elle a été prise relativement à la terre.

L'absorption se fait avec une grande rapidité; elle est aussi complète au bout d'une demi-heure qu'après un contact prolongé pendant quinze heures; si elle a lieu dans une dissolution d'un sel ammoniacal, le sel est décomposé, la base seule est fixée, tandis que l'acide se trouve éliminé en totalité à l'état de sel calcaire dans le liquide décanté.

Quelle est la cause de ce phénomène? Tient-il à la présence de la chaux, à celle des matières organiques, ou est-il dû à l'alumine libre qui peut exister dans le sol? M. Way ne l'admet pas, car une addition de carbonate de chaux à une argile exempte de cette base à l'état carbonaté, mais renfermant néanmoins l'élément calcaire en faible proportion, n'a pas donné lieu à une absorption d'ammoniaque plus considérable; d'un autre côté, l'incinération de l'argile n'a pas pu détruire en entier l'action déomposante et absorbante exercée par cette terre sur les sels et les bases; enfin le traitement par l'acide chlorhydrique, tout en opérant la dissolution de l'alumine, diminue, mais n'anéantit pas la faculté décomposante et absorbante de l'argile.

La rapidité avec laquelle s'opère l'absorption des bases par la terre a fait supposer à M. Way qu'il devait se former une combinaison chimique; dans ce cas, l'absorption d'un autre alcali que l'ammoniaque devait se faire dans le rapport de 2 équivalents. En opérant avec un sel de potasse, 1 kilo-

gramme de terre a retenu $4^{gr},366$ de potasse; l'absorption a donc effectivement été plus considérable, sans cependant atteindre, à beaucoup près, ce qu'elle aurait dû être si l'hypothèse s'était vérifiée, quoique dans la liqueur employée la substitution de la potasse à l'ammoniaque ait été faite dans le rapport indiqué par les équivalents, c'est-à-dire que 1 litre renfermât $8^{gr},255$ de potasse (1).

Ici, comme avec l'ammoniaque, les liqueurs plus concentrées donnent lieu à une absorption plus considérable et quand le sel a été remplacé par une dissolution de potasse caustique, 1 kilogramme de terre a retenu $11^{gr},71$ d'alcali : cette absorption a été augmentée encore quand la terre avait préalablement été mise à bouillir avec un acide.

Comme il était aisé de le prévoir, les sels de chaux en dissolution ne subissent aucune modification quand on les fait filtrer à travers la terre; mais de l'eau de chaux,

---

(1) M. Way resta néanmoins convaincu qu'il se formait une véritable combinaison chimique avec un silicate double particulier existant dans le sol en proportion très-faible et variable.

Dans un travail postérieur [*], M. Way pense avoir obtenu artificiellement ce composé, en précipitant un sel d'alumine par un silicate alcalin soluble, le silicate de soude. Il se forme ainsi un silicate double d'alumine et de soude à plusieurs équivalents d'eau, dont la composition à l'état sec correspond à

Silice.........	52,41
Alumine.......	29,68
Soude........	17,91
	100,00

et dans lequel l'alcali peut être déplacé en totalité par la chaux pour former un sel composé de :

Silice.........	53,33
Alumine......	30,21
Chaux........	16,46
	100,00

Cette chaux est elle-même déplacée par la potasse et il se forme le sili-

[*] *Journal de la Société royale d'Agriculture de Londres*, tome XIII, page 123.

suivant les proportions employées, abandonne dans les mêmes circonstances une quantité d'alcali qui varie pour 1 kilogramme de terre de 2gr,31 à 14gr,68.

Si, au contraire, la chaux est à l'état de carbonate dissous dans une eau chargée d'acide carbonique, l'absorption se réduit à 0gr,72 de carbonate de chaux pour 1 kilogramme de terre.

Les sels de soude et de magnésie subissent dans le sol une transformation analogue à celle des autres composés alcalins; mais l'action est beaucoup moins prononcée et n'a pas donné lieu à des déterminations numériques.

Les bases étant retenues par le sol, les acides, comme l'acide phosphorique, qui forment avec la chaux des composés insolubles, doivent l'être de même; ces prévisions ont été confirmées par deux expériences de M. Way : dans l'une,

---

cate dont la composition est celle ci :

Silice.........	47,97
Alumine......	27,17
Potasse........	24,86
	100,00

Dans ce dernier sel enfin, l'ammoniaque se substitue à la potasse et donne lieu à une combinaison dont la composition théorique serait :

Silice.........	53,96
Alumine......	30,37
Ammoniaque..	15,47
	100,00

L'ordre de déplacement inverse ne saurait avoir lieu tant qu'on emploie les différentes bases à l'état de sel.

Dans ces composés, la solubilité des alcalis est la suivante :

	Dans 1 litre d'eau distillée.
	gr
Soude..................................	0,048
Chaux..................................	Légèrement soluble.
Potasse................................	0,032
Ammoniaque...........................	0,014
Ammoniaque saturé d'acide carbonique....	0,036
Ammoniaque contenant 1,9790 de sel marin.	0,330

de l'eau de rouissage du lin a été mise en digestion avec le sol; et dans l'autre, de l'eau d'égout a été filtrée à travers une couche de terre : le sol a précisément retenu en totalité les substances les plus utiles à la végétation, telles que les matières organiques en général ou les matières azotées seulement, l'acide phosphorique, la potasse et la magnésie, tandis que les autres n'ont subi qu'une absorption partielle ou ont été retrouvées en plus forte proportion dans l'eau filtrée.

M. Way a été conduit par ses expériences aux conclusions suivantes. D'abord, que les plantes n'absorbent pas les engrais d'une dissolution; que la forme sous laquelle les matières minérales et les sels ammoniacaux sont appliqués est indifférente, car le sol possède la propriété de les ramener à un état spécial, sous lequel ces substances sont présentées aux plantes, circonstance précieuse pour l'agriculteur qui cherche à introduire un alcali comme engrais dans le sol. Le sel qui fournira cet alcali au plus bas prix sera donc celui auquel il faudra donner la préférence.

M. Way a reconnu que l'argile possède aussi des propriétés antiseptiques, car de l'urine, agitée ou filtrée sur de l'argile, n'a pas subi la fermentation putride, ce qui pourrait faire croire, en se fondant sur l'efficacité du parcage des moutons, que les plantes ont la propriété d'assimiler des substances azotées autres que l'ammoniaque et l'acide nitrique.

Enfin, M. Way pense qu'il faut répandre les engrais, et surtout les engrais artificiels le plus régulièrement possible, afin d'avoir partout une végétation uniforme, car la capillarité serait impropre à disséminer les substances fertilisantes par voie de diffusion, à cause de leur insolubilité; cette même cause permettrait d'appliquer une forte fumure, sans qu'il y ait à craindre les pertes par les eaux de drainage, car une bonne terre peut retenir, sans déperdition, soixante fois autant de principes fertilisants qu'on n'en introduit avec l'engrais.

MM. W. Henneberg et F. Stohmann (1), en répétant les expériences de M. Way, dans le but de déterminer les meilleures conditions dans lesquelles il fallait opérer pour fixer le pouvoir absorbant d'une terre, ont trouvé comme lui une absorption parfaitement identique, qu'elle s'opérât au milieu d'une solution d'ammoniaque ou d'un sel ammoniacal, pourvu que la teneur en alcali fût la même; ils ont confirmé en outre l'observation faite par le savant anglais que l'absorption diminuait avec la force de la solution ammoniacale employée, et qu'elle était modifiée selon les proportions relatives de dissolution et de terre.

MM. Henneberg et Stohmann ont trouvé des nombres présentant une telle régularité, qu'ils ont permis à M. Boedecker d'établir des formules algébriques propres à déterminer, étant données la force de la dissolution et les quantités de terre et de liquide employées, quelle serait la valeur de l'absorption.

M. Liebig (2) reprit les travaux de M. Way, et, s'attachant exclusivement à l'étude des terres arables, reconnut que tous les sols possédaient, à très-peu de chose près, le même pouvoir absorbant; qu'ils soient riches ou pauvres en carbonate de chaux ou en alumine, il constata comme M. Way que cette propriété ne se manifeste pas avec la même intensité sur toutes les bases; ainsi en filtrant du purin, la potasse a été retenue avec plus d'énergie que la soude, car :

	125 cent. cubes de purin contenant avant la filtration :	Ne contenaient plus après la filtration que :
Potasse.......	$0^{gr},0867$	$0^{gr},0056$
Soude........	$0^{gr},0168$	$0^{gr},0118$

tandis que la totalité de l'ammoniaque avait été retenue.

(1) *Journal für Landwuthschaft;* janvier 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CV, page 109.

Le silicate de potasse alcalin se comporte avec la terre comme les autres sels de potasse : la base est absorbée, en même temps une grande partie de la silice est retenue. Tandis que l'absorption pour les différentes terres ne varie pas beaucoup, celle de la silice paraît être en raison inverse des substances organiques existant dans le sol, substances à réaction généralement acide qui, en saturant en grande partie les bases terreuses telles que la chaux et la magnésie, présentent un obstacle à la fixation de la silice.

La dissolution de silicate de potasse employée contenait par litre :

Potasse.......	1^{gr},166,
Silice........	2^{gr},780.

L'absorption pour 1000 centimètres cubes de terre a été pour la

	Potasse.	Silice.
	gr	gr
Terre d'une forêt........	0,951	0,015
Terre d'un jardin........	1,055	1,081
Terre de Bogenhausen.....	1,148	2,007
Terre de Hongrie........	1,152	2,644

La terre de forêt, riche en débris organiques, mêlée avec un lait de chaux jusqu'à réaction alcaline, puis séchée, a absorbé :

Potasse......	0^{gr},987,
Silice......	3^{gr},169.

M. Liebig pense que cette absorption est due en partie à l'action chimique des silicates et de l'hydrate d'alumine sur le silicate de potasse et qu'elle dépend, d'un autre côté, de l'état physique du sol.

Le phosphate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique est totalement retenu par le sol ; il en est de même du phosphate ammoniaco-magnésien : une seule terre, celle de Tchernosem, a fait exception pour les phosphates, et M. Liebig a trouvé qu'elle en était saturée.

En présence de ces faits, et considérant la faible proportion de substances minérales dissoutes par les eaux de drainage, d'après les analyses de M. Way et de M. Krocker, M. Liebig arrive aux mêmes conclusions que M. Way, c'est-à-dire que les engrais sont présentés aux plantes sous une forme spéciale, et que, en raison de l'insolubilité des nouveaux composés formés, il doit exister dans les racines une force spéciale qui leur permet de choisir et de s'assimiler les substances qu'elles ne peuvent plus puiser dans une dissolution.

Cependant M. Liebig pense que les plantes aquatiques, telles que la lentille d'eau (*Lemna trisulca*), dont les racines nagent dans l'eau sans communication directe avec le sol, sont soumises à d'autres lois et absorbent leurs aliments à l'état de dissolution. L'analyse a prouvé qu'il pouvait en être ainsi, car l'eau dans laquelle ces plantes se développent contient en dissolution toutes les matières minérales que l'on retrouve dans leurs cendres. Ainsi, 1 litre d'eau contenait $0^{gr},415$ de matière minérale.

100 parties sèches, de la lentille d'eau qui s'y était développée, donnaient 16,6 de cendres, dont la composition ne correspondait pas à celle de la substance minérale contenue dans l'eau.

	COMPOSITION des cendres de la lentille d'eau pour 100.	COMPOSITION de la matière minérale en dissolution dans l'eau pour 100.
Chaux	16,820	35,000
Magnésie	6,080	12,264
Sel marin	5,897	10,100
Chlorure de potassium	1,450	"
Potasse	13,160	3,970
Soude	"	0,471
Sesquioxyde de fer et alumine	7,360	0,721
Acide phosphorique	8,730	2,619
Acide sulfurique	6,090	8,271
Silice	12,350	3,240

M. Liebig a reconnu par l'analyse que ces matières pouvaient se trouver en dissolution, car la terre déposée dans l'eau s'en trouvait saturée; ce qui explique la fertilité du limon retiré des étangs, fertilité bien connue de tous les agriculteurs qui ont eu de pareilles terres à leur disposition (1).

L'alimentation des plantes ne serait donc pas aussi simple que les physiologistes et les agriculteurs l'ont pensé, et elle ne se ferait pas de la même manière pour toutes les espèces. L'importance de ces résultats au point de vue agricole, et l'intérêt que présente l'étude de la propriété absorbante particulière au sol, étaient donc assez grands pour déterminer à répéter et à étendre ces expériences. M. Boussingault me chargea de ce travail, que j'ai exécuté dans son laboratoire au Conservatoire des Arts et Métiers.

La rapidité et la rigoureuse exactitude avec laquelle on

(1) Quand elles ont été employées après une exposition à l'air assez prolongée.

dose l'ammoniaque à l'aide de l'appareil imaginé par M. Boussingault, l'importance de cet alcali comme agent fertilisant, enfin l'identité de ses réactions et celles des autres bases dans le sol, ont déterminé à faire les expériences exclusivement avec l'ammoniaque.

Les terres, au nombre de trois, dont on a fait usage, possédaient des caractères physiques très-différents.

La première, prise à Bechelbronn, dans une sole de topinambours, est une argile ténue, compacte, assez riche en carbonate de chaux, pouvant retenir une forte quantité d'eau et acquérant par la dessiccation une grande dureté.

La seconde, provenant de Mittelhausbergen, est le lehm des coteaux et des champs si fertiles des environs de Strasbourg; très-riche en carbonate de chaux, elle offre peu de plasticité : sa constitution du reste est très-homogène.

Enfin, la troisième est la terre du potager du Liebfrauenberg, formée de sable quartzeux très-riche en débris organiques, restes d'anciennes et de fortes fumures.

Une condition essentielle, pour avoir des résultats comparables, étant d'opérer dans les mêmes circonstances, on introduisait 50 grammes de terre avec 100 centimètres cubes de la dissolution ammoniacale dans un flacon qu'on bouchait rapidement pour agiter. Quand la terre était déposée, on enlevait avec une pipette graduée 50 centimètres cubes du liquide éclairci pour y doser l'ammoniaque, dans l'appareil de M. Boussingault, en ayant la précaution de recueillir les produits de la distillation dans de l'acide titré. On connaissait donc ainsi l'ammoniaque restée en dissolution, et, par suite, celle que la terre avait prise.

Quoiqu'on ait eu soin d'opérer dans des conditions identiques, il y a eu pour la même terre, avec des liqueurs d'une force égale, des divergences s'élevant de 10 à 15 pour 100 dans la quantité d'ammoniaque absorbée. Les résultats

---

(1) Boussingault, *Comptes rendus*, tome XLVIII, page 304 (1859).

réunis dans ce tableau sont les moyennes d'un grand nombre d'expériences.

	AMMONIAQUE dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	AMMONIAQUE absorbée par 50 gr. de terre.
	gr	gr
Terre de Bechelbronn..........	0,355	0,056
Id..............	0,117	0,032
Id..............	0,029	0,014
Terre du Liebfrauenberg.......	0,355	0,035
Id..............	0,117	0,026
Id..............	0,059	0,019
Id..............	0,029	0,011
Terre de Mittelhausbergen.....	0,355	0,024
Id..............	0,117	0,017
Id..............	0,029	0,008

Ces nombres n'ont rien d'absolu, ils sont principalement modifiés par la force de la dissolution; ils varient même avec le temps, car un contact prolongé détermine une légère augmentation dans la quantité d'ammoniaque absorbée.

	AMMONIAQUE dans 100 cent. cub. de dissolution.	AMMONIAQUE absorbée par 50 gr. de terre après quatre heures.	AMMONIAQUE absorbée par 50 gr. de terre après 24 heures.	DIFFÉRENCES.
	gr	gr	gr	gr
de Bechelbronn.....	0,355	0,048	0,059	0,011
Id............	0,117	0,030	0,035	0,005
du Liebfrauenberg...	0,117	0,024	0,029	0,005
de Mittelhausbergen.	0,117	0,015	0,018	0,003

Ces résultats sont loin de faire naître l'idée d'une combi-

naison chimique en proportions déterminées ; les expériences, répétées sur un sel ammoniacal, paraissent plus favorables à cette opinion, car l'absorption, pour une même terre, dans des conditions identiques, présente en effet une assez grande régularité; mais sitôt que la force de la dissolution varie, l'absorption n'est plus la même, elle ne subit pas, comme avec l'ammoniaque, de changement notable après un contact prolongé, mais elle est toujours plus élevée.

	AMMONIAQUE dans 100 centimètres cubes de dissolution de chlorhydrate.	AMMONIAQUE absorbée par 50 gr. de terre.
	gr	gr
Terre de Bechelbronn..........	0,379	0,090
Id................	0,038	0,020
Terre du Liebfrauenberg.......	0,379	0,043
Id................	0,038	0,010
Terre de Mittelhausbergen.. ..	0,379	0,055
Id................	0,038	0,018

Comme M. Way l'a annoncé, la base seule est absorbée, tandis que l'acide reste en totalité en dissolution associé en général à la chaux; je me suis assuré que la décomposition s'arrête strictement à la quantité de sel correspondant à l'ammoniaque fixée, et la dissolution, neutre avant la réaction, reste, après son contact avec le sol, sans action sur les réactifs colorés.

Ces expériences me persuadèrent du caractère purement physique de la faculté absorbante particulière au sol, il ne restait qu'à trouver une substance qui, tout en n'ayant pas la composition complexe de la terre arable, possédât néanmoins cette curieuse propriété.

Ce qui s'était passé avec la terre du Liebfraunberg, pres-

que totalement exempte de composés alumineux, me fit penser que la matière organique (l'humus) pourrait bien jouer un rôle actif dans l'absorption de l'ammoniaque. Le premier essai a été fait sur du terreau retiré d'un chêne creux de la forêt de Gœrsdorf; 50 grammes furent introduits dans 100 centimètres cubes d'une dissolution contenant $0^{gr},355$ d'ammoniaque libre; au bout d'une heure toute odeur ammoniacale avait disparu, le terreau avait beaucoup augmenté en volume, de façon à rendre la décantation impossible; la disparition de l'odeur pouvait être attribuée à la formation de l'humate d'ammoniaque, je recommençai de nouvelles expériences dans lesquelles je me trouvai obligé de changer les proportions relatives d'humus et de solution alcaline.

20 grammes d'humus, introduits dans 100 centimètres cubes d'une dissolution renfermant $0^{gr},117$ d'ammoniaque, en fixèrent en deux heures $0^{gr},077$ à l'état insoluble.

10 grammes du même humus, introduits dans 100 centimètres cubes d'une dissolution renfermant $0^{gr},355$ d'ammoniaque, en fixèrent $0^{gr},125$ en deux heures.

Enfin,

10 grammes, introduits dans 200 centimètres cubes d'une dissolution renfermant $0^{gr},352$ d'ammoniaque, en fixèrent en vingt heures $0^{gr},127$.

Le terreau se comporte donc, dans ce cas, exactement comme la terre arable; il en est de même de la tourbe, qui possède avec l'humus une assez grande analogie.

25 grammes de tourbe, laissés pendant quelques heures en digestion dans 100 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr},355$ d'ammoniaque, en ont fixé $0^{gr},177$.

Rien ne prouve mieux, dans ces phénomènes, l'indifférence de la nature chimique du corps absorbant, que l'influence du noir animal sur une dissolution ammoniacale.

50 grammes de noir en grain, dans 100 centimètres cubes de dissolution contenant $0^{gr},352$ d'ammoniaque, en ont absorbé $0^{gr},014$.

50 grammes du même noir, calciné au-dessous du rouge, et placés dans les mêmes conditions, ont retenu $0^{gr},026$ d'ammoniaque.

Enfin,

20 grammes de noir lavé à l'acide et calciné, représentant 56 grammes de noir en grain avant le traitement, ont absorbé, de 100 centimètres cubes de dissolution renfermant $0^{gr},473$ d'ammoniaque, $0^{gr},093$ d'alcali;

quantité trois fois aussi forte (en tenant compte de la force de la dissolution) que celle absorbée par le même poids de charbon uni à l'élément calcaire.

Ces matières, tout en possédant pour l'ammoniaque en dissolution dans l'eau un pouvoir absorbant en général supérieur à celui de la terre arable, restent parfaitement inertes quand elles sont introduites dans la dissolution d'un sel ammoniacal. Le terreau et la tourbe n'absorbent pas, dans ce cas, une trace d'ammoniaque; le noir en grain, en raison de son alcalinité, dont on ne peut le priver, même par des lavages à l'eau excessivement prolongés, met de l'ammoniaque en liberté; enfin, 20 grammes de noir, lavé à l'acide et venant d'être fortement calcinés, introduits dans 100 centimètres cubes d'une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque renfermant $0^{gr},382$ de base, ont fixé $0^{gr},009$ d'ammoniaque, le dosage du chlore prouva immédiatement que l'absorption avait porté sur du sel en nature.

Il ne s'est donc manifesté ici aucune des réactions qui se produisent quand la dissolution est mise en contact avec la terre arable; je n'hésitai pas à attribuer cette inaction à l'absence des carbonates, principalement à celle du carbonate de chaux, qu'on rencontre le plus fréquemment dans

les sols cultivés. L'expérience, du reste, ne laisse aucun doute à cet égard.

50 grammes de terre de Bechelbronn ont été traités par l'acide chlorhydrique étendu, lavés à grande eau et séchés. La terre ainsi préparée, exempte de carbonates, a conservé intacte la propriété d'absorber l'ammoniaque à l'état libre dans une dissolution; introduite dans 100 centimètres cubes de dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, contenant $0^{gr},375$ de base, elle n'a pas donné lieu à la moindre absorption d'alcali.

L'inertie de cette terre pouvait provenir de la destruction d'un composé alumineux ou autre, analogue aux silicates dont M. Way admet l'existence dans le sol et dont la fonction spéciale serait d'opérer la décomposition des sels alcalins; il restait donc à déterminer si l'incorporation du carbonate de chaux rendrait au sol la propriété que son élimination lui avait fait perdre.

Pour cela il ne suffisait pas d'y mêler de la craie en poudre fine, on a donc préparé, au moyen d'une eau de chaux très-pure, une dissolution de carbonate de chaux dans l'acide carbonique. La terre, lavée à l'acide, fut introduite dans 1 litre de ce liquide qu'on porta à l'ébullition en agitant constamment, afin de précipiter sur chaque particule terreuse une faible quantité de carbonate calcaire dans un état de division chimique.

Ainsi préparée et séchée, réduite à 45 grammes, la terre a été agitée avec 100 centimètres cubes de dissolution de chlorhydrate renfermant $0^{gr},354$ de base, le résultat a été le suivant :

Ammoniaque dans 100 centimètres cubes avant la digestion avec la terre................	$0^{gr},354$
Ammoniaque dans 100 centimètres cubes après la digestion avec la terre...............	$0^{gr},311$
Ammoniaque absorbée par 45 grammes de terre.	$0^{gr},043$

La solution précipitait abondamment par l'oxalate d'ammoniaque.

On incorpora de même du carbonate de chaux à 20 grammes de noir animal lavé à l'acide et calciné; ce noir, introduit dans la solution de chlorhydrate, a donné pour résultat :

Ammoniaque dans 100 centimètres cubes avant le contact avec le noir..................	0gr,354
Ammoniaque dans 100 centimètres cubes après le contact avec le noir..................	0gr,325
Ammoniaque absorbée par 20 grammes de noir.	0gr,029

Il est donc hors de doute que l'absorption de l'ammoniaque par le sol tient essentiellement à la constitution physique de la terre arable et que la décomposition d'un sel, ammoniacal, provoquée par les propriétés absorbantes du sol est rendue possible par la présence du carbonate de chaux ou de magnésie dans un état de division extrême.

J'ai réuni dans ce tableau, rapportés à 1 kilogramme de terre, les résultats des expériences sur l'absorption de l'ammoniaque en dissolution par les diverses substances :

	UN KILOGRAMME DE TERRE ABSORBE D'UNE DISSOLUTION DONNÉE EN QUANTITÉ SUFFISANTE ET CONTENANT PAR LITRE :				
	3gr,556 d'ammoniaque libre.	1gr,173 d'ammoniaque libre.	0gr,295 d'ammoniaque libre.	3gr,794 d'ammoniaque à l'état de chlorhydrate	0gr,380 d'ammoniaque à l'état de chlorhydrate
	gr	gr	gr	gr	gr
Terre de Bechelbronn	1,119	0,644	0,283	1,806	0,400
Terre du Liebfrauenberg	0,712	0,537	0,231	0,863	0,200
Terre de Mittelhausbergen	0,483	0,339	0,165	1,009	0,362
Terreau de chêne	12,591	3,853	"	0,000	"
Tourbe	7,082	"	"	0,000	"
Noir animal en grain	0,364	"	"	"	"
Noir animal lavé	3,720*	"	"	0,450	"
Noir animal lavé auquel on a incorporé du carbonate de chaux	"	"	"	1,440	"
Terre de Bechelbronn, traitée par un acide	1,059			0,000	
La même, à laquelle on a incorporé du carbonate de chaux	"	"	"	0,955	"

* La dissolution renfermait 4gr,730 d'ammoniaque par litre.

Il est bien constaté que le liquide dans lequel l'absorption s'est opérée a perdu une partie de son ammoniaque ; cet alcali a-t-il dans ce cas subi une simple absorption, ou bien a-t-il été modifié, transformé en partie en un autre composé azoté sous l'influence du corps absorbant? La réaction qui se passe avec les sels de soude et de potasse était de nature à faire prévoir les résultats, et l'expérience a prouvé que l'ammoniaque se retrouvait, en général, dans la terre arable.

	AMMONIAQUE introduite.	AMMONIAQUE retrouvée.	DIFFÉRENCE.
	gr	gr	gr
Terre de Bechelbronn	0,355	0,354	— 0,001
Id.	0,117	0,117	"
Terre du Liebfrauenberg....	0,178	0,176	— 0,002
Terre de Mittelhausbergen..	0,355	0,353	— 0,002
Id.	0,117	0,115	— 0,002
Humus de chêne....	0,352	0,321	— 0,031
Id.	0,176	0,155	— 0,021
Tourbe....................	0,364	0,339	— 0,025
	Chlorhydrate		
Terre du Bechelbronn......	0,379	0,380	+ 0,001

Il n'en est plus ainsi quand l'ammoniaque s'est trouvée en contact avec l'humus et la tourbe; il y a eu dans ce cas absorption d'oxygène (1), mais en même temps destruction d'une quantité d'alcali très-notable, car pour l'humus elle s'est élevée au $\frac{1}{3}$ dans un cas, au $\frac{1}{4}$ dans l'autre, et pour la tourbe au $\frac{1}{7}$ de l'ammoniaque absorbée. Cette propriété est peut-être pour quelque chose dans la stérilité des terrains tourbeux.

La terre jouissant de propriétés analogues à celles du noir animal, doit se comporter comme lui avec l'ammoniaque répandue dans un mélange gazeux. M. Way a vu que dans ce cas le chaulage de la terre, loin de favoriser l'absorption de l'ammoniaque, tend à la diminuer.

Introduite dans une atmosphère humide et chargée d'ammoniaque, la terre peut absorber des quantités considérables de cet alcali, plus grandes quand la terre est humectée que lorsqu'elle est sèche, ainsi :

(1) SOUBEIRAN, *Analyse de l'humus*. Rouen, 1850.

50 grammes de terre ont été humectés légèrement, puis abandonnés sous une cloche de 3 litres de capacité renfermant $0^{gr},453$ d'ammoniaque. Après trois jours, l'absorption de l'ammoniaque s'est élevée à $0^{gr},206$.

50 grammes de terre sèche, placés dans les mêmes conditions, sans avoir été humectés, n'ont absorbé dans le même espace de temps que $0^{gr},142$ d'ammoniaque et $1^{gr},3$ d'eau.

Il était intéressant de rechercher si de la terre placée dans une atmosphère confinée, ne renfermant que des quantités d'ammoniaque très-limitées, pourrait s'approprier la totalité de l'alcali. On introduisit donc sous la même cloche qui avait servi précédemment, $0^{gr},0094$ d'ammoniaque et 50 grammes de terre de Bechelbronn : au bout de cinq jours l'ammoniaque fixée s'éleva à $0^{gr},0081$. L'action absorbante de la terre s'exerce donc bien plus librement dans l'air qu'au sein d'un liquide ; la totalité de l'ammoniaque n'a pas été fixée cependant, et le reste a été retrouvé dans l'eau émanant de la terre, et qui était déposée sous forme de rosée sur les parois de la cloche.

L'air peut être presque totalement privé d'ammoniaque quand il traverse une longue colonne de terre humide ; mais si dans ce cas l'air cède facilement son ammoniaque, il l'enlève de même avec beaucoup de facilité, lorsque, privé d'ammoniaque, il passe sur de la terre qui en contient.

L'expérience était disposée de la manière suivante : l'air pris à l'extérieur traversait d'abord une éprouvette renfermant 50 centimètres cubes d'eau ammoniacale dans laquelle il se chargeait de vapeur alcaline, passait ensuite à travers 50 grammes de terre en petits fragments humectés et tassés, occupant dans un tube une colonne de $0^{m},32$, pour se laver enfin dans deux éprouvettes renfermant chacune 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, exigeant, pour être saturés, $0^{gr},2125$ d'ammoniaque.

Au bout d'une demi-heure, l'on trouva que le titre d

l'acide de la première éprouvette n'avait pas changé sensiblement. Dans les 10 centimètres cubes, avec lesquels il fut remplacé, on introduisit quelques gouttes de tournesol qui, en bleuissant, devait indiquer le moment où il fallait mettre fin au passage de l'air ammoniacal. Ce point fut atteint après l'écoulement de 200 litres d'air, l'ammoniaque était ainsi répartie :

On avait introduit dans les 50 centimètres cubes d'eau placés en avant : ammoniaque..........................		$0^{gr},364$
On a retrouvé après, dans les 50 centimètres cubes : ammoniaque.............	$0^{gr},055$	
Dans l'acide on avait reçu (1) : ammoniaque.............................	$0^{gr},213$	
Ammoniaque retrouvée................	$0^{gr},268$	$0^{gr},268$
Ammoniaque fixée par la terre..........		$0^{gr},096$

On fit fonctionner le courant d'air avec la même vitesse; l'eau ammoniacale de l'éprouvette située en avant ayant été remplacée par de l'eau distillée, on recueillit dans les liqueurs acides :

---

(1)

		cc		gr
1re éprouvette.	Titre avant...	34,4	=	0,2125 d'ammoniaque.
	Après........	0,1		
	Différence....	34,3	=	0,2119
2e éprouvette.	Avant........	34,4		
	Après........	34,25		
		0,15	=	0,009

Après l'écoulement de 225 litres d'air : ammoniaque.	0gr,027	
Après l'écoulement de 250 litres d'air, on recueillit encore : ammoniaque.	0gr,021	
Enfin 620 litres d'air desséché dans l'acide sulfurique bouilli ont entraîné : ammoniaque.	0gr,006	
Ammoniaque perdue par la terre.	0gr,054	0gr,054
Ammoniaque retenue par la terre.		0gr,042
Dosé directement sur la moitié 0gr,0197, soit en tout.		0gr,039
Perte.		0gr,003

Soumise à l'influence d'un courant d'air sec, la dessiccation de la terre a été très-rapide, de sorte que la majeure partie de l'air a passé sur la terre privée d'eau. La moitié de la terre fut soumise à la recherche de l'acide nitrique, à l'aide du procédé par l'indigo, dont nous nous servons dans le laboratoire de M. Boussingault. Cette terre, primitivement presque exempte d'acide nitrique, cas très-rare, mais heureux pour la circonstance, n'en contenait que 0milligr,1 environ, dans les 50 grammes employés. Après l'expérience, on a trouvé :

Dans la moitié de la terre..	0milligr,24	d'acide azotique.
Pour 59 grammes de terre.	0milligr,48	»

Cette quantité d'acide azotique était bien faible pour permettre de tirer une conclusion, et l'acide sulfurique, quoique bouilli, inspirait des doutes sur sa pureté. L'expérience fut donc immédiatement recommencée, avec cette différence, cependant, que la quantité d'ammoniaque très-faible, introduite dans les 50 centimètres cubes d'eau de la première éprouvette, ne l'était que successivement à intervalles égaux, afin d'avoir constamment un air très-peu

chargé de vapeurs ammoniacales. L'acide sulfurique titré employé était dix fois plus faible que l'acide normal.

Un papier de tournesol rouge, très-sensible, placé en avant de la terre, a indiqué nettement, en bleuissant, le passage de l'ammoniaque; un autre, à l'extrémité opposée du tube, faisait voir, par la permanence de sa teinte rouge, que la totalité de l'ammoniaque était retenue dans la terre. Quand ce dernier papier, en commençant nettement à bleuir sur les bords, signala le passage d'une faible quantité d'ammoniaque, on mit fin à l'expérience, qui avait duré neuf jours. Les résultats obtenus ont été :

Ammoniaque introduite en six fois dans 50 centimètres cubes d'eau..		$0^{gr},0414$
Après le passage de 950 litres d'air : ammoniaque retenue par l'eau...	$0^{gr},0101$	
Ammoniaque condensée dans l'acide où était lavé l'air après son passage sur la terre...............	$0^{gr},0002$	
On a retrouvé : ammoniaque......	$0^{gr},0103$	$0^{gr},0103$
Ammoniaque fixée par la terre.....		$0^{gr},0311$
La terre humide pesait $55^{gr},41$; après l'avoir bien mêlée, on a dosé dans la moitié : ammoniaque $0^{gr},0137$.		$0^{gr},0274$
Perte.....		$0^{gr},0037$ (1)

L'autre moitié de la terre servit à la recherche de l'acide nitrique, le dosage en a indiqué dans la moitié... milligr. 2,82

Pour 50 grammes de terre.................. 5,64

Il y a donc lieu de croire que de l'ammoniaque avait été transformée en acide nitrique.

---

(1) Il est vraisemblable que cette perte a eu lieu en partie pendant le temps nécessaire pour retirer du tube et mêler la terre humide aussi chargée d'ammoniaque.

L'ammoniaque fixée par de la terre plongée dans une dissolution ammoniacale ne présente pas plus de stabilité que celle qui a été prise dans un gaz.

Exposée à l'air, la terre humide perd, en même temps que son eau, une quantité notable de l'ammoniaque qu'elle avait absorbée.

400 grammes de terre de Bechelbronn, introduits dans 750 centimètres cubes d'eau renfermant 3gr,547 d'ammoniaque, ont fixé 0gr,6276 d'alcali. Cette terre, d'abord égouttée sur un filtre, fut exposée à l'air dans une chambre où la température n'atteignit 12 degrés que vers la fin de l'expérience. Quand l'eau s'était dissipée, ce qui avait lieu après huit jours environ, on humectait la terre après en avoir prélevé une partie pour y rechercher l'ammoniaque. La terre avait été arrosée quatre fois quand on fut obligé de mettre fin à l'expérience; les résultats obtenus ont été :

	gr	
400 grammes de terre renfermaient	0,627	d'ammoniaque.
Après la dessiccation............	0,331	»
Après le premier arrosage........	0,265	»
Après le deuxième arrosage......	0,215	»
Après le troisième arrosage.......	0,165	»
Après le quatrième arrosage......	0,146	»

La dispersion de l'ammoniaque, dans un air froid et calme, a été assez rapide; malgré les arrosements et les dessiccations successives, on a constaté dans cette terre la présence de l'acide nitrique, dont la proportion s'est élevée à 0gr,011 par kilogramme à la fin de l'expérience; cette quantité est au-dessous de ce qu'on a trouvé dans la même terre, non chargée d'ammoniaque, placée à côté comme point de comparaison, mais tenue constamment humide et où l'acide nitrique a été porté de 0gr,002 à 0gr,020 par kilogramme.

Il convenait de rechercher comment se comporterait

l'alcali absorbé d'un sel ammoniacal; à cet effet, on introduisit 60 grammes de terre de Bechelbronn dans 100 centimètres cubes d'eau renfermant $0^{gr},379$ d'ammoniaque à l'état de chlorhydrate.

Ammoniaque dans les 100 centimètres cubes.		$0^{gr},379$
Ammoniaque dans 50 centimètres cubes décantés	$0^{gr},1413$	
Ammoniaque dans 250 centimètres cubes d'eau de lavage	$0^{gr},1488$	
	$0^{gr},2901$	$0^{gr},290$
Ammoniaque retenue par 60 gr. de terre.		$0^{gr},089$

Exposée à l'air et maintenue humide pendant vingt-deux jours, cette terre renfermait :

Ammoniaque	$0^{gr},043$,
Acide nitrique	$0^{gr},0025$.

Pendant qu'il s'est dissipé la moitié de l'ammoniaque, il s'est formé par kilogramme $0^{gr},039$ d'acide nitrique.

La terre chargée d'ammoniaque en perd donc une grande quantité, quand elle est exposée à l'air dans un endroit où il n'y a aucune agitation; elle en perd de même quand la terre est soumise à l'influence d'un courant d'air, à une condition cependant, c'est qu'elle soit humide; si la terre est sèche, l'ammoniaque qu'elle contient jouit d'une grande stabilité. On a vu que la terre sèche, sur laquelle on a fait passer 620 litres d'air privé d'eau, n'a perdu que $0^{gr},006$ de son alcali, tandis que 250 litres d'air, qui se sont écoulés immédiatement auparavant, lorsque la terre était humectée, en ont enlevé $0^{gr},021$; ces $0^{gr},006$ d'ammoniaque ont été entraînés à la faveur de l'eau qui s'est dissipée pendant la dessiccation.

Une autre expérience vient confirmer la première, elle a été faite directement avec de la terre sèche et a fourni

des résultats plus nets. Le 17 mars, je divisai en deux parties égales 20 grammes de terre chargée d'ammoniaque, après l'avoir bien broyée et mêlée dans un mortier.

Dix grammes de terre, soumis immédiatement au dosage, ont donné :

Ammoniaque ... $0^{gr},0067$.

Les autres 10 grammes furent exposés dans la même pièce, à la même place où avait été faite l'expérience rapportée plus haut sur la dissipation de l'ammoniaque. Le 29 avril, après quarante-trois jours d'exposition à l'air, on trouva dans les 10 grammes de terre :

Ammoniaque..... $0^{gr},0064$.

La perte ne s'est donc élevée qu'à $0^{gr},0003$, tandis que la même terre, également chargée d'ammoniaque et réunie en masse plus grande, a perdu, en moins de temps, par trois arrosages et dessiccations successifs, près de la moitié de son alcali.

Il est donc hors de doute que la présence ou l'absence de l'eau a une grande influence sur les conditions de stabilité de l'ammoniaque dans le sol ; il reste à déterminer comment cet alcali entre en dissolution.

Quand, au lieu d'agiter la terre avec une dissolution ammoniacale, on l'introduit dans un tube, de manière à forcer le liquide à la traverser, on remarque alors qu'il y a une absorption plus prononcée pour des solutions de force égale. Ainsi, sur 25 grammes de terre, occupant dans un tube une hauteur de $0^{m},12$, on a versé une dissolution de chlorhydrate contenant par 100 centimètres cubes $0^{gr},378$ d'ammoniaque ; après deux heures on a reçu 50 centimètres cubes de liquide titré, dans lesquels l'ammoniaque dosée a été de.......................... $0^{gr},128$

Dans les deuxièmes 50 centimètres cubes qui avaient mis le même temps à s'écouler..... $0^{gr},189$

25 grammes de terre avaient donc fixé $0^{gr},061$ d'ammo-

niaque soutirés, sans aucun doute, aux premières parties du liquide écoulé.

Je pensai qu'en opérant de la même manière avec des liquides dix fois plus faibles, il serait possible d'obtenir, après la filtration, une eau exempte d'ammoniaque. La solution contenait $0^{gr},019$ d'ammoniaque par 50 centimètres cubes; après douze heures et demie on avait reçu 150 centimètres cubes, qui fournirent les résultats suivants :

		Ammoniaque dans le liquide filtré.	Ammoniaque retenu par la terre.
		gr	gr
Ire.	50 centimètres cubes..	0,0019	0,0171
IIe.	»	0,0098	0,0092
IIIe.	»	0,0137	0,0053

La même expérience, répétée avec la même dissolution, en tassant davantage la terre, de manière à ce que 50 centimètres cubes missent dix heures à s'écouler, a donné :

		Ammoniaque dans le liquide écoulé.	Ammoniaque absorbé par la terre.
		gr	gr
Ire.	50 centimètres cubes..	0,0010 (1)	0,0180
IIe.	»	0,0076	0,0114
IIIe.	»	0,0144	0,0046

Après le passage de 50 centimètres cubes de liquide, la propriété absorbante de la terre n'était pas épuisée, et néanmoins l'ammoniaque contenue dans l'eau s'élevait dans un cas à $0^{gr},038$, dans l'autre à $0^{gr},020$ par litre. Il y avait de l'intérêt à rechercher si, dans ces limites, la terre restait sans action sur les liqueurs ammoniacales. La faiblesse des dissolutions permettant de faire usage d'ammo-

(1) La terre avait été humectée avec de l'eau distillée avant l'introduction de la solution ammoniacale, de sorte que l'eau déplacée s'est trouvée mêlée au liquide filtré.

niaque libre, sans craindre les pertes, je préparai une eau qui contînt par litre $0^{gr},0286$ d'alcali.

500 centimètres cubes de ce liquide ont été filtrés rapidement, dans l'appareil qui avait servi précédemment, à travers 25 grammes de terre de Bechelbronn. L'écoulement était terminé après trois heures et demie, le liquide reçu s'élevait à 489 centimètres cubes, dans lesquels on a dosé $0^{gr},0107$ d'ammoniaque, ainsi :

	gr
500 cent. cubes contenaient avant la filtration.	0,0143 d'ammon.
500 cent. cubes contenaient après la filtration.	0,0107
Retenu par les 25 grammes de terre........	0,0036

La rapidité avec laquelle l'eau s'était écoulée fit penser que le contact entre la terre et le liquide ne s'était pas suffisamment établi. On introduisit donc dans un tube de $0^{m},02$ de diamètre 100 grammes de terre de Bechelbronn, formant une colonne de $0^{m},2$ de haut. Sur ce tube fut renversé un ballon contenant 1 litre de la liqueur ammoniacale faible dont on s'était servi précédemment, de manière à établir un niveau constant qui permît un écoulement très-régulier. L'eau mit un peu plus de vingt-quatre heures à filtrer, on recueillit 952 centimètres cubes de liquide dans lequel on a dosé, ammoniaque $0^{gr},01968$, ce qui donne :

	gr
Pour 1 litre d'eau avant la filtration.......	0,0286 d'ammon.
Pour 1 litre d'eau après la filtration.......	0,0206
Ammoniaque absorbée par 100 gr. de terre.	0,0080

Ces expériences, tout en démontrant qu'il est possible à des eaux très-faiblement ammoniacales de circuler dans le sol, ne permettent pas d'en tirer une conclusion, quant à la solubilité de l'ammoniaque, une fois que celle-ci est absorbée par la terre.

J'ai donné, au commencement de ce Mémoire, les nombres auxquels s'était arrêté M. Way pour la solubilité de

l'ammoniaque engagée dans le silicate double qu'il a découvert.

MM. Henneberg et Stohmann (1), en opérant sur de la terre saturée d'ammoniaque, ont trouvé que 1 litre d'eau dissolvait $0^{gr},050$ d'alcali.

Après beaucoup de tentatives faites dans le but de déterminer cette solubilité, il m'a été impossible de fixer un nombre en raison de la divergence des résultats.

Dans une première expérience, 39 grammes de terre de Bechelbronn, contenant $0^{gr},0146$ d'ammoniaque, agités et laissés pendant trois heures avec 250 centimètres cubes d'eau (2), lui ont abandonné

$0^{gr},00342$ d'ammoniaque; soit par litre, $0^{gr},0137$.

Satisfait de ce résultat, qui était d'accord avec le chiffre trouvé par M. Way, je ne voyais pas de raisons pour pousser plus loin ces recherches sur la solubilité, quand M. Boussingault me conseilla d'essayer d'épuiser par l'eau l'ammoniaque contenue dans une terre. Espérant hâter l'opération, j'introduisis les 39 grammes de terre, renfermant $0^{gr},0146$ d'ammoniaque, dans 500 centimètres cubes d'eau qui étaient décantés, puis remplacés par la même quantité de liquide avec lequel on l'agitait à plusieurs reprises :

Ire. 500 centimètres cubes, après quelques heures, renfermaient $0^{gr},00372$ d'ammoniaque; par litre, $0^{gr},0074$.

IIe. 500 centimètres cubes, après vingt-quatre heures, renfermaient 0,00327 d'ammoniaque.

IIIe. 500 centimètres cubes, après vingt-quatre heures, renfermaient 0,00163 d'ammoniaque.

Au moyen de $1^{lit},5$ d'eau, on avait enlevé à la terre

(1) *Loco citato*, page 45.

(2) L'eau qui a servi à toutes les expériences de dosage consignées dans ce Mémoire était rigoureusement exempte d'ammoniaque.

$0^{gr},0086$, presque les deux tiers de son ammoniaque; néanmoins, pour l'épuiser il aurait fallu certainement une quantité d'eau très-forte et un temps considérable; mais pourquoi 500 centimètres cubes d'eau n'ont-ils pas dissous une quantité d'ammoniaque double de celle qui est entrée en dissolution dans 250 centimètres cubes?

Ce résultat surprenant me détermina à doser l'ammoniaque dans 75 centimètres cubes d'eau qui avaient séjourné pendant vingt-quatre heures sur 39 grammes de la même terre :

75 centimètres cubes contenaient $0^{gr},0021$ d'ammoniaque.

Une autre série d'expériences fut faite sur 50 grammes de terre de Bechelbronn dans lesquels on avait introduit à l'état de chlorhydrate l'équivalent de $0^{gr},003$ d'ammoniaque. Les résultats ont été semblables :

50 grammes de terre ont cédé, à 100 centimètres cubes d'eau, 0,00084 d'ammoniaque.

50 grammes de terre ont cédé, à 250 centimètres cubes d'eau, 0,00089 d'ammoniaque.

50 grammes de terre ont cédé, à 500 centimètres cubes d'eau, 0,0012 d'ammoniaque.

En doublant la quantité d'ammoniaque introduite dans 50 grammes de terre, soit $0^{gr},006$,

100 centimètres cubes en ont dissous $0^{gr},00138$.

Enfin, 50 grammes de terre de Mittelhausbergen, auxquels j'avais incorporé $0^{gr},003$ d'ammoniaque, en ont cédé

A 100 centimètres cubes d'eau, $0^{gr},0014$.

On ne peut pas admettre que ces nombres expriment la solubilité de l'ammoniaque une fois que celle-ci est fixée dans la terre. L'eau, mise en contact avec le sol, ne se trouve

pas en présence d'un composé ammoniacal dont une certaine partie entrerait en dissolution; mais pendant que l'eau pénètre la terre, elle se charge d'une quantité d'ammoniaque plus ou moins grande selon la proportion qui en existe dans le sol et la force avec laquelle il la retient, quantité indépendante du volume du liquide.

Dans le cours de ces recherches il n'a été tenu aucun compte de l'ammoniaque préexistant dans la terre arable; l'expérience a prouvé qu'elle s'y trouvait en assez faible proportion pour pouvoir être négligée.

Connaissant le pouvoir absorbant de la terre arable pour l'ammoniaque, il parut extraordinaire d'y trouver des quantités aussi faibles de cet alcali, et en le dosant dans plusieurs échantillons de terres, en même temps que l'acide nitrique qui y existe toujours (1), on obtint les résultats rassemblés dans ce tableau.

DÉSIGNATION DES TERRES.	LOCALITÉS.	AMMONIAQUE dans 1 kilog de terre sèche.	ACIDE nitrique dans 1 kilog. de terre sèche.	POIDS du litre de terre sèche.
		millig.	millig.	kilogr.
Jardin fortement fumé. — Sable. (Septembre 1858.)	Liebfrauenberg...	11,0	93,0	1,300
Champ de topinambours. — Argile. (Octobre 1858.)	Bechelbronn.....	6,0	2,0	1,400
Champ de blé. — Argile. (Février 1859).	Id.......	8,6	7,7	1,400
Champ labouré. — Lehm. (Octobre 1858.)	Mittelhausbergen.	6,6	18,3	1,200
Champ récemment fumé. — Lehm sablonneux. (Février 1859.)	Ile Napoléon près Mulhouse.....	6,1	11,5	1,170
Champ de deux ans de fumure. — Lehm sablonneux. (Février 1859).	Id.......	2,3	10,4	"
Luzerne de six ans. — Lehm sablonneux. (Février 1859.)	Id.......	2,2	6,3	"

(1) BOUSSINGAULT, *Comptes rendus*, tome XLIV, page 108 (1857).

eau très-chargée d'ammoniaque ne traverse pas la terre comme si elle traversait un filtre ; l'alcali est retenu, qu'il soit à l'état libre ou à l'état de sel ; dans ce dernier cas, j'ai trouvé que la force des solutions étant la même, l'absorption est constamment plus élevée.

Je me crois fondé, en outre, à tirer de ces expériences les conclusions qui suivent :

La propriété de la terre arable d'absorber l'ammoniaque dépend presque exclusivement de la constitution physique des substances minérales et même des matières organiques dont elle est formée, comme cela résulte de l'action exercée par le terreau, la tourbe et le noir animal, sur une solution ammoniacale ; les deux premiers décomposent en même temps une proportion assez notable d'alcali.

L'existence d'un carbonate dans le sol est indispensable, pour que la terre décompose un sel ammoniacal en en retenant la base ; on donne au noir animal cette propriété en lui incorporant du carbonate de chaux. La décomposition s'arrêtant strictement à la quantité de sel dont l'ammoniaque est fixée, la force qui détermine l'absorption est assez puissante pour provoquer cette double décomposition. On sait du reste avec quelle facilité se décomposent les sels ammoniacaux en présence du carbonate de chaux. M. Boussingault a démontré que le carbonate de chaux humide, en présence d'un sel ammoniacal fixe, met en liberté, à la longue et par l'effet de la dessiccation, la totalité de l'ammoniaque à l'état de carbonate volatil (1) ; il en est de même lorsqu'on fait bouillir une dissolution très-étendue de chlorhydrate en présence du carbonate calcaire.

L'absorption de l'ammoniaque par la terre, dans une atmosphère qui s'en trouve très-chargée, est considérable, comme M. Way l'a annoncé (2). Quand l'air, quoique ne

---

(1) Boussingault, *Économie rurale*, 2e édition, tome II, page 104.

(2) *Journal de la Société royale d'Agriculture de Londres*, tome XV, pages 491 et suivantes.

ontenant que des quantités d'ammoniaque très-faibles, est tamisé à travers une longue colonne de terre, celle-ci absorbe la presque totalité de l'ammoniaque qu'elle perd de nouveau en grande partie par l'action d'un courant d'air humide. Ces expériences ne permettent pas de tirer une conclusion relativement à l'absorption, par la terre, de l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère, car dans l'expérience où cet alcali se trouvait répandu en plus faible proportion dans le milieu gazeux, il y en avait dans l'air qui a traversé l'appareil 224612 fois autant que l'on en a signalé dans l'air qui circule à la surface du globe.

Dans la terre chargée d'ammoniaque, exposée à l'air et humectée, il y a eu production d'acide azotique, mais cette production n'a cependant pas été assez prononcée si on la compare à celle qui a eu lieu dans les expériences sur la nitrification de la terre végétale faites au Liebfrauenberg, en 1857, par M. Boussingault, pour que l'on puisse affirmer qu'elle soit due à une transformation de l'alcali volatil.

L'ammoniaque absorbée par la terre jouit d'une grande stabilité tant que la terre reste sèche; mais sitôt que l'eau intervient, elle provoque la dissipation de l'ammoniaque; ce dernier phénomène est bien connu des agriculteurs qui pratiquent le parcage, car l'urine dont un sol se trouve imprégné à la surface est putréfiée au bout de vingt-quatre heures, la température étant de 15 degrés; elle émet alors des vapeurs ammoniacales qui peuvent donner lieu à des pertes appréciables, si l'on ne retourne pas la terre par un prompt labour. Cette volatilisation de l'ammoniaque dans la terre arable convenable est un fait qui a été constamment observé par M. Boussingault, dans les recherches qu'il a exécutées avec M. Lewy sur l'atmosphère confinée du sol (1).

Un sol, selon sa richesse en ammoniaque et la force avec

(1) Boussingault, *Mémoires de Chimie agricole*, page 335.

laquelle il la retient, n'en cède à l'eau que des quantités plus ou moins fortes, indépendantes jusqu'à un certain point de la proportion du liquide. Une eau très-faiblement ammoniacale paraît du reste posséder la propriété de circuler dans le sol, car dans les expériences rapportées dans ce Mémoire, l'eau n'a jamais été complétement privée de son alcali par la terre arable, même quand elle n'en contenait que des proportions extrêmement limitées. En tenant compte de la faible dose d'ammoniaque qui existe dans le sol arable, de sa solubilité pour minime qu'elle soit et par suite de sa diffusion; sachant de plus que les réactions des autres alcalis, sauf la volatilité, sont identiques à celles de l'ammoniaque; il paraît assez probable que les plantes choisissent la majeure partie de leurs aliments dans des solutions très-étendues, où se trouve l'élément azoté qui leur est indispensable à l'état d'ammoniaque et d'acide nitrique. Il n'est pas douteux qu'il en est ainsi, les végétaux aquatiques en donnent la preuve, et les belles expériences de M. Boussingault ont établi qu'une plante acquiert un complet développement sur un sol formé d'un sable de quartz pur préalablement calciné, ayant pour engrais unique du nitrate de potasse, des phosphates, des cendres alcalines. Dans ces conditions le végétal est donc nécessairement obligé de puiser ses aliments dans une dissolution.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE DIAMAGNÉTISME;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Traduit du *Nuovo Cimento* (septembre et octobre 1858).

Ces recherches, commencées en 1850, et dont je me sui plus ou moins occupé jusqu'à présent, n'ont malheureuse ment abouti ni à la découverte d'une loi élémentaire, ni

imaginer une hypothèse qui explique suffisamment le diamagnétisme : je me suis donc décidé à présenter ces recherches au public tout simplement comme une collection de différents résultats rigoureusement établis et qui répandent quelque lumière sur l'origine encore si obscure des phénomènes diamagnétiques.

§ I. — *Méthode expérimentale.*

Pour étudier avec soin les mouvements excités dans un corps diamagnétique par l'action combinée de deux ou de plusieurs centres de force magnétique ou électro-dynamique, il fallait, afin d'éviter des effets nécessairement complexes, opérer dans certaines conditions, que je décrirai aussi brièvement que possible. Il arrive souvent, dans les expériences sur le diamagnétisme, que deux extrémités polaires du même nom, ou de nom contraire, appartenant à des électro-aimants très-forts, sont très-rapprochées et presque en contact entre elles : on conçoit que dans ce cas la position des pôles et l'intensité des forces magnétiques subissent de grandes modifications. D'un autre côté, pour augmenter la force magnétique d'un électro-aimant, on augmente l'intensité du courant; or nous savons que cette force ne croît pas proportionnellement à celle du courant. J'ai donc, dans ces expériences, remplacé les électro-aimants par des spirales électro-dynamiques, dont la forme et la force étaient variées suivant le besoin. Étant obligé de faire passer le courant dans les spirales pendant un temps quelquefois très-long, il fallait éviter l'échauffement des spirales et l'affaiblissement du courant : dans ce but, les spirales furent placées dans des récipients formés d'une lame très-mince de cuivre et remplis de glace pilée.

Le corps diamagnétique soumis à l'expérience était toujours formé d'un mélange homogène de poudre de bismuth pur et de colophane obtenu en mêlant cette poudre avec de la résine fondue ; de cette manière on n'a pas à craindre les

effets dus aux courants induits dans les masses métalliques continues et aux propriétés magnéto-cristallines du bismuth.

Le corps diamagnétique doit être suspendu à l'extrémité d'un long levier en bois qui fait partie d'une balance de torsion : il faut s'assurer d'avance que ce levier ne subit pas l'action de la spirale. La position du corps diamagnétique a été toujours déterminée avec le fil micrométrique d'une lunette et la force répulsive mesurée par la tension. J'ai introduit dans le circuit de la spirale une boussole des sinus et un rhéostat pour m'assurer de la constance du courant.

§ II. — *Induction diamagnétique.*

On connaît l'expérience que M. Reich a faite avec sa grande balance de torsion en ayant une sphère de bismuth à l'extrémité du levier horizontal de la balance, et en faisant agir sur la sphère plusieurs barreaux aimantés réunis. La répulsion avait lieu avec deux, ou quatre, ou six barreaux réunis lorsque les pôles en contact étaient de même nom, et l'action était nulle en réunissant un nombre égal de pôles de nom contraire. Plus tard le même physicien, en se prêtant à ma demande, a bien voulu mesurer les forces magnétiques des barreaux de même nom et les répulsions excitées dans le bismuth, et il a conclu de ces expériences que les forces répulsives varient approximativement comme les carrés des forces magnétiques. Deux autres physiciens, M. Éd. Becquerel et M. Tyndall, étaient déjà parvenus, en faisant usage d'électro-aimants, aux mêmes résultats.

Par les raisons que j'ai déjà exposées au § Ier, j'ai répété ces expériences avec une longue spirale cylindrique formée de deux fils, bien isolés entre eux et entortillés ensemble. Cette spirale, couchée horizontalement, avait une de ses extrémités sous la cage d'une balance de torsion et vis-à-vis

d'un cube de bismuth cristallisé fixé à l'extrémité du levier horizontal de la balance. Pour obtenir une action plus forte, les clivages étaient verticaux et suspendus parallèlement à l'axe de la spirale. Dans d'autres expériences, au lieu du cube de bismuth, j'ai mis une sphère formée du mélange de résine et de poudre de bismuth. Je commençais par m'assurer, en faisant passer le courant dans l'une des spirales seulement, que les deux spirales exerçaient la même action. En faisant agir les deux spirales en même temps, avec des pôles de nom contraire du même côté, l'action sur le bismuth a été absolument nulle, quelle que fût la force du courant. Le résultat a été le même en employant pour le levier de la balance une suspension plus délicate formée de quelques fils de cocon. En faisant agir les deux spirales dans le même sens, le bismuth était repoussé, et dans quatre expériences concordantes j'ai trouvé que *la force répulsive était quatre fois plus grande que celle obtenue en faisant passer le même courant dans une seule spirale*. Dans ces expériences, j'ai employé des courants obtenus avec une pile de dix à dix-huit éléments de Grove; avec des courants beaucoup plus forts, cette relation cesserait peut-être de se vérifier, un état de saturation analogue à celui qu'on rencontre dans le fer ayant probablement lieu pour les corps diamagnétiques.

§ III. — *Action réciproque des corps diamagnétiques. — Propriétés du bismuth comprimé.*

J'aurais volontiers supprimé la description de ces expériences, qui ne m'ont conduit qu'à des résultats pour la plupart négatifs, si je ne croyais de quelque intérêt pour la théorie diamagnétique de connaître les conditions et les limites dans lesquelles ces résultats ont été obtenus. Dans une première expérience, j'avais fixé à l'extrémité du levier horizontal de la balance de torsion un cube de bismuth cris-

tallisé avec les clivages perpendiculaires au levier même. Je faisais agir sur ce cube un électro-aimant très-fort, dont l'extrémité polaire était à la distance de 10 à 12 millimètres du centre du cube. Entre le pôle magnétique et le cube, je pouvais faire marcher dans une cage carrée de papier, un second cube de bismuth avec les clivages parallèles à l'axe magnétique et aux clivages du premier cube. Je fais agir l'électro-aimant avec une pile de 20 ou de 25 éléments de Grove, et je ramène le cube repoussé à sa première position en tordant le fil en sens contraire à la répulsion. En faisant l'expérience avec soin, on ne trouve aucune différence en plaçant le cube intermédiaire entre le cube suspendu et le pôle, ou sans ce premier cube. Pour donner une idée de la sensibilité de cette expérience, je ferai remarquer qu'on voit la répulsion augmenter en introduisant, entre le cube du levier et le pôle, un morceau de matière très-légèrement magnétique, telle qu'un mélange de cire et de colcothar. Je décrirai encore une autre disposition plus délicate que j'ai adoptée pour la même recherche.

Le corps diamagnétique suspendu au levier de la balance était un cylindre formé du mélange de résine et de poudre de bismuth. Ce cylindre était fixé horizontalement et normalement à ce levier, de sorte que dans sa position d'équilibre il se trouvait dans l'intérieur d'une grosse spirale horizontale. En faisant passer un courant dans la spirale, il arrive le plus souvent que le cylindre diamagnétique tend à sortir par un bout ou par l'autre de la spirale. Il arrive quelquefois, lorsque le cylindre est bien centré, qu'il persiste dans sa position d'équilibre dans l'intérieur de la spirale, lorsque celle-ci est mise en activité. Si alors, par une disposition facile à concevoir, on introduit dans la spirale un second cylindre de bismuth, en l'amenant le plus près possible du cylindre mobile, on voit celui-ci rester en équilibre ou y revenir après quelques oscillations. Même dans ce cas j'ai obtenu, en introduisant un cylindre

de matière magnétique, que le cylindre de bismuth s'éloignât comme s'il en était repoussé.

Nous conclurons donc de ces expériences qu'on ne réussit pas, avec les moyens les plus délicats que nous possédions, à démontrer l'existence d'une action réciproque entre les corps diamagnétiques.

A cette occasion, je rapporterai quelques résultats nouveaux obtenus en étudiant les propriétés du bismuth comprimé. J'ai découvert (1), il y a déjà longtemps, que des tubes de papier de même longueur, mais d'un diamètre très-différent et remplis de poudre de bismuth de différentes grosseurs et plus ou moins comprimée, faisaient, dans un temps donné, le même nombre d'oscillations, lorsqu'ils étaient suspendus entre les pôles d'un électro-aimant.

J'ai déterminé récemment avec la torsion le pouvoir diamagnétique du bismuth à l'état de poudre plus ou moins fine, et contenu dans une boule de verre fixée à l'extrémité du levier de la balance; la poudre la plus fine était obtenue en frottant légèrement avec une lame de verre un morceau de bismuth. Les poids sur lesquels j'ai opéré et qui remplissaient également la boule, ont été : 1 gramme; $1^{gr},500$; 3 grammes; 5 grammes; 6 grammes; $6^{gr},500$. J'ai aussi rempli la boule de bismuth fondu, dont le poids était $11^{gr},135$. J'ai trouvé le pouvoir diamagnétique constant, c'est-à-dire que les répulsions augmentaient exactement en proportion du poids du métal : ce n'est qu'avec le bismuth fondu que j'ai trouvé des différences ou plutôt des anomalies qui, suivant toute probabilité, dépendent des propriétés magnéto-cristallines de ce métal. Ce résultat n'est pas favorable à l'opinion de M. Tyndall, qui avait admis l'existence de l'action réciproque des particules diamagnétiques, en se fondant sur les propriétés du bismuth comprimé. Fara-

(1) *Cours sur l'induction*, page 189

day, je crois, a déjà fait remarquer qu'il n'est ni prouvé, ni facile à comprendre qu'un corps solide et cristallisé puisse acquérir, par la compression, des densités différentes dans les différentes directions. En partant des analogies présentées par les propriétés optiques et mécaniques développées par la compression, on a pu supposer que l'effet de cette action mécanique consiste à créer des axes ou des directions d'élasticité différente, et cela en modifiant l'orientation des molécules et de leurs atmosphères d'éther.

Voici quelques faits nouveaux sur les propriétés diamagnétiques du bismuth comprimé. Il y a déjà longtemps que j'ai fait connaître le premier fait de ce genre : un cylindre de bismuth comprimé parallèlement à son axe et suspendu entre les pôles d'un électro-aimant, oscille plus rapidement qu'un cylindre semblable non comprimé. J'ai depuis complété cette expérience de la manière suivante : je coupe sur un même cylindre de bismuth trois cylindres auxquels je donne exactement la même longueur. Je m'assure d'abord que chacun de ces cylindres, suspendu entre les pôles d'un électro-aimant, fait le même nombre d'oscillations dans un temps donné. L'un des cylindres est ensuite comprimé parallèlement à son axe; un second cylindre est comprimé transversalement, et le troisième est laissé intact. Les trois cylindres sont ensuite réduits aux mêmes dimensions, c'est-à-dire $12^{mm},08$, et on les fait ensuite osciller entre les pôles de l'électro-aimant. L'expérience a été répétée trois fois pour chacun des cylindres, et les nombres de secondes trouvés pour dix oscillations ont été les suivants :

Cylindre comprimé longitudinalement..	30″	30″ $\frac{1}{2}$	30″ $\frac{1}{4}$
Cylindre comprimé transversalement...	39″	40″	39″ $\frac{1}{2}$
Cylindre intact....................	36″ $\frac{1}{4}$	40″	39″ $\frac{1}{2}$

§ IV. — *Polarité diamagnétique.*

Depuis la découverte du diamagnétisme, un grand nombre d'expériences ont été tentées pour découvrir si un cylindre de bismuth, en présence d'un électro-aimant, acquiert une polarité analogue à celle du fer, c'est-à-dire des pôles magnétiques de nom contraire à ses extrémités, mais avec cette différence que les pôles rapprochés de l'électro-aimant et du bismuth soient de même nom. Nous savons aujourd'hui que ce n'est qu'avec un appareil très-ingénieux, imaginé par M. Weber, qu'on est parvenu à démontrer qu'un cylindre de bismuth entouré d'une spirale électro-dynamique exerce à ses deux extrémités des actions magnétiques contraires, dont la disposition, relativement aux pôles de la spirale, est opposée à celle des pôles qui seraient développés par la même spirale dans un cylindre magnétique. On sait aussi que c'est M. Tyndall qui s'est chargé de répéter et de varier les expériences de M. Weber, dans les conditions qu'il fallait remplir pour que la conclusion en faveur de la polarité diamagnétique s'en déduise rigoureusement. En examinant minutieusement la manière d'opérer et les nombres trouvés par M. Tyndall, on pourrait conserver quelque doute sur les résultats partiels; mais la conclusion principale paraît hors de doute. Toutefois, j'ai cru qu'il y avait quelque intérêt à répéter les expériences de Weber et de Tyndall, avec toute l'exactitude dont la méthode est susceptible, et en se plaçant dans les conditions qui devaient amener à des résultats incontestables. J'ai donc exécuté ces expériences avec un appareil dont la construction avait été dirigée par le physicien même qui l'a inventé. Je décrirai aussi brièvement que possible les conditions de mes expériences qui peuvent présenter quelque intérêt.

J'ai placé dans le circuit de la pile une boussole de sinus et un rhéostat pour m'assurer de la constance du courant. La

lunette du théodolite, dont l'objectif est à $2^m,50$ du miroir, est rigoureusement centrée relativement à celui-ci. Le système astatique, suspendu à un fil de laiton, est maintenu en équilibre au moyen d'un courant horizontal, qui est le même courant des spirales et qui peut agir à des distances et à des hauteurs différentes du système astatique. Les divisions de l'échelle ont 3 millimètres de largeur, et on peut parfaitement distinguer un $\frac{1}{10}$ de la division : pourtant ces divisions n'étaient pas assez exactes pour qu'on pût dans la mesure des forces se fier aux fractions de division. L'observateur qui a l'œil à la lunette fait mouvoir le cylindre diamagnétique à l'aide d'une longue tige de bois. Il est essentiel que l'appareil soit solidement établi dans une chambre au rez-de-chaussée, où la température reste presque constante et qui ne soit pas sujette aux vibrations du sol et aux courants d'air. En opérant dans ces conditions, j'ai vu, après chaque expérience qui a été répétée deux fois sur le même corps, c'est-à-dire en changeant le sens du courant, le système astatique revenir exactement à sa position. J'ai aussi varié les expériences en changeant la force du courant, et dans les tableaux que je vais rapporter on trouvera les nombres obtenus pour chaque corps dans trois expériences successives, qui diffèrent par l'intensité du courant. Dans la première expérience, le courant était égal à 0,7437; dans la seconde, le courant était égal à 0,6159; et dans la troisième, le courant était égal à 0,3796. La pile était de 8 éléments de Grove, et je faisais varier le courant avec le rhéostat. Tous les cylindres employés dans ces expériences avaient 107 millimètres de longueur et 16 millimètres de diamètre. J'appelle A la position dans laquelle les deux cylindres sont à la même hauteur, et par conséquent avec leur milieu dans le plan du système astatique; la position B est celle dans laquelle l'un des cylindres est soulevé et l'autre abaissé, les extrémités opposées des deux cylindres étant ainsi dans le plan du système astatique; enfin, dans la

›sition C, le cylindre qui était soulevé d'abord est abaissé vice versâ. Le corps sur lequel j'ai premièrement opéré ait un mélange homogène de cire et de $\frac{1}{300}$ en poids de ›lcothar; le sens du mouvement du système astatique, en isant mouvoir les cylindres magnétiques, était contraire ı sens du mouvement produit par les cylindres diamagné-ʇues.

Première série. — *Mélange de cire et de colcothar.*

			Différence.
1re expérience.	Position A......	130	+ 8,4
	Position B......	134,2	
	Position C......	125,8	
2e expérience..	Position A......	130	+ 4,2
	Position B......	132,1	
	Position C......	127,9	
3e expérience..	Position A......	130	+ 2,2
	Position B......	131,1	
	Position C.... .	128,9	

›euxième série. — *Cylindres de bismuth pur* (207 grammes, poids d'un cylindre).

			Différence.
1re expérience.	Position A......	130	− 24
	Position B......	118	
	Position C......	142	
2e expérience..	Position A......	130	− 9
	Position B......	125,5	
	Position C......	134,5	
3e expérience..	Position A......	130	− 4
	Position B......	128	
	Position C......	132	

Troisième série. — *Mélange de résine et de poudre de bismuth* (56 grammes de métal pour chaque cylindre).

			Différence.
1re expérience.	Position A.....	130	— 18
	Position B......	126	
	Position C......	134	
2e expérience.	Position A......	130	— 3
	Position B......	128,5	
	Position C......	131,5	
3e expérience..	Position A......	130	— 1,4
	Position B......	129,3	
	Position C......	130,7	

Quatrième série. — *Argent pur.*

			Différence.
1re expérience.	Position A......	130	— 1,2
	Position B......	129,4	
	Position C......	130,6	
2e expérience..	Position A......	130	— 0,4
	Position B......	129,8	
	Position C......	130,2	
3e expérience..	Position A......	130	— 0,2
	Position B......	129,9	
	Position C......	130,1	

Cinquième série. — *Acide stéarique.*

			Différence.
1re expérience.	Position A......	130	— 1,6
	Position B......	129,2	
	Position C......	130,8	
2e expérience..	Position A......	130	— 0,6
	Position B......	129,7	
	Position C......	130,3	
3e expérience.	Position A......	130	— 0,2
	Position B......	129,9	
	Position C......	130,1	

Nous pouvons donc considérer, comme rigoureusement démontré par l'expérience, qu'un cylindre diamagnétique entouré d'une spirale électro-dynamique acquiert des forces magnétiques qui émanent de ses extrémités, et qui sont de signes contraires entre elles et aussi à l'égard des forces acquises dans les mêmes conditions par un cylindre magnétique. Cet état, qu'on pourra appeler *polarité diamagnétique*, est indépendant du pouvoir conducteur et varie proportionnellement au pouvoir diamagnétique de la matière du cylindre et à la force électrodynamique de la spirale. Cette dernière proposition exprime des résultats généraux qui ne se vérifient qu'approximativement.

§ V. — *Des mouvements d'un corps diamagnétique suspendu en présence de deux ou d'un plus grand nombre de centres magnétiques.*

La polarité diamagnétique étant démontrée, du moins dans les conditions que nous avons décrites, le sujet de ce chapitre n'a plus l'intérêt qu'il aurait eu il y a quelques années, lorsqu'on cherchait, par une disposition de ce genre, à prouver l'existence de cette polarité. J'avais alors répété et varié ces expériences, en substituant aux électro-aimants des spirales électro-dynamiques, et en général en opérant dans les conditions décrites dans le premier paragraphe. Maintenant je ne m'arrêterai que sur quelques-unes de ces expériences, en tant qu'elles pourront nous aider à comprendre quelques propriétés des corps diamagnétiques et la distribution des forces dans ces corps.

Dans une première expérience, un cylindre de poudre de bismuth et de résine est suspendu verticalement à l'extrémité du levier de la balance de torsion, et se trouve placé dans l'angle formé par deux grosses spirales, *Pl. I*, *fig.* 1. En faisant agir séparément chacune des deux spirales avec une pile de 20 éléments de Grove, ou en les faisant agir en même

temps, de manière que les extrémités rapprochées représentent des pôles de nom contraire, on voit le cylindre repoussé et s'arrêter à une certaine distance des spirales. Mais si les spirales forment deux pôles de même nom, le cylindre s'approche des spirales, comme s'il en était attiré. Un cylindre de matière magnétique, tel qu'un tube rempli d'un sel de fer, présente les mêmes mouvements que le cylindre diamagnétique, mais toujours en sens contraire. Le résultat rapporté à propos de l'expérience de Reich, § II, explique cette circonstance; car les portions des deux spirales qui se touchent s'affaiblissent dans leurs parties internes, et par conséquent les portions externes repoussent le corps dans les points où l'action est plus faible.

La seconde disposition expérimentale, *fig.* 2, qui a longuement occupé M. Tyndall, consiste dans un cylindre diamagnétique suspendu horizontalement dans une spirale et sur les extrémités duquel on fait agir normalement un électro-aimant. On conçoit qu'on a aussi dans ce cas un corps diamagnétique suspendu dans l'angle formé par deux surfaces polaires. Dans cette expérience, tous les mouvements obtenus dans le cylindre diamagnétique sont opposés à ceux qu'on obtient avec un cylindre magnétique. Le cas qui, suivant M. Tyndall, prouvait la polarité diamagnétique, consiste à faire agir les deux spirales de manière qu'elles forment deux pôles de même nom : on voit alors le cylindre diamagnétique s'approcher de la spirale externe, comme s'il en était attiré. J'ai, dans le temps, répété et varié cette expérience en tenant le cylindre de poudre de bismuth et de résine suspendu dans une grande spirale mise en action par 20 éléments de Grove, et en faisant agir normalement sur une des extrémités de ce cylindre une spirale plus petite, mise en action par un courant de 10 éléments. Il en est résulté, comme dans les expériences de M. Tyndall, que

le cylindre diamagnétique paraît attiré par la spirale externe, lorsque les pôles rapprochés des deux spirales sont de même nom. On pourrait élever bien des doutes sur l'interprétation de cette expérience. La spirale externe agit nécessairement sur des points du cylindre diamagnétique qui sont bien éloignés de l'extrémité de la spirale *diamagnétisante ;* pour peu qu'on augmente la force de la spirale externe, on n'a plus que des mouvements de répulsion; enfin on obtient le résultat de M. Tyndall en plaçant la spirale externe parallèlement à l'autre spirale, aussi bien qu'en la plaçant à angle droit. On sait qu'un cylindre diamagnétique suspendu horizontalement dans une spirale est dans un état d'équilibre instable et tend à se fixer normalement à l'axe de la spirale. Dans l'expérience rapportée, il y a évidemment une moitié de la grande spirale dont l'action est affaiblie par la spirale externe, ce qui oblige le cylindre à céder à l'action prédominante de l'autre moitié de la spirale.

J'ai aussi étudié une troisième disposition, *fig.* 3, dans laquelle le cylindre diamagnétique horizontal peut se mouvoir circulairement à peu près suivant l'axe de la spirale cylindrique dans laquelle il est contenu; une spirale cylindrique agit par son extrémité sur l'extrémité du cylindre qui sort de la première spirale. En faisant agir la spirale *diamagnétisante*, il est rare que le cylindre reste en équilibre, mais au contraire on le voit sortir d'une extrémité ou de l'autre du cylindre : c'est sur l'extrémité repoussée en dehors du cylindre que je fais agir l'autre spirale. Dans une première série d'expériences, les deux spirales avaient les mêmes dimensions et laissaient entre elles un intervalle de 12 à 20 millimètres. Pour que les deux spirales agissent convenablement, j'employais une pile de 4 éléments pour la spirale *diamagnétisante*, et une pile de 20 éléments pour la spirale externe. Je commençais par déterminer avec la torsion les forces développées par cha-

cune des spirales séparément. Je noterai ici la grande différence que j'ai trouvée sur deux prismes des mêmes dimensions de bismuth cristallisé, l'un avec les clivages longitudinaux, et l'autre avec les clivages en travers. Le premier prisme est repoussé en dehors de la spirale avec une force de 380 degrés, tandis que le second prisme n'est repoussé que par une force de 123 degrés. Après avoir déterminé la force exercée séparément par les deux spirales, je les fais agir en même temps. Le résultat auquel je suis parvenu, est que la répulsion du cylindre par l'action combinée de deux spirales est indépendante du nom des pôles rapprochés et s'exerce toujours dans le sens de la plus grande force, étant égale à la différence des forces répulsives des spirales prises séparément. Par exemple, dans une expérience, la répulsion produite par la spirale externe était de 37 degrés; la répulsion exercée par la spirale diamagnétisante était de 70 degrés. En faisant agir les deux spirales en même temps, le cylindre était repoussé en dehors par la spirale diamagnétisante avec une force de 42 degrés. Je pourrais citer un grand nombre d'expériences semblables. En substituant au cylindre diamagnétique un cylindre d'un faible pouvoir magnétique (mélange de cire et de colcothar), les résultats ne sont plus les mêmes, et on voit tout de suite l'influence exercée par la polarité magnétique, c'est-à-dire que le cylindre est tantôt attiré par la spirale externe, tantôt il en est repoussé; ou bien, si les forces sont inégales, il y a une grande différence dans les effets de l'action combinée des deux spirales, suivant les noms des pôles rapprochés. J'ai pensé, comme je l'ai fait remarquer à propos de l'expérience de M. Tyndall, que les deux spirales agissaient sur des points différents, quoique très-rapprochés du cylindre diamagnétique. J'ai donc modifié la forme de la spirale diamagnétisante en lui donnant un grand diamètre, et en la formant d'un grand nombre de tours. De cette manière, l'action de cette spirale devait s'étendre jusqu'à l'extrémité du cylindre

diamagnétique, sur laquelle agissait l'extrémité de la spirale externe, *fig.* 4. La grande spirale était mise en activité par une pile de 12 éléments, et la spirale externe par une pile de 22 éléments. En effet, le résultat obtenu avec cette disposition a été différent de celui décrit précédemment. Je fais agir la spirale diamagnétisante, et, en tordant le fil de plusieurs degrés, j'oblige le cylindre à rentrer dans sa spirale, comme au commencement de l'expérience. Si alors je fais agir la spirale externe, de manière à former deux pôles rapprochés de même nom, on voit le cylindre diamagnétique s'approcher et se fixer plus près de la spirale externe, comme s'il en était attiré : si les pôles sont de nom contraire, le cylindre sera repoussé de la spirale externe, comme il le sera dans tous les cas, si les forces des deux spirales sont à peu près les mêmes.

Sans recourir à la polarité diamagnétique, qui d'ailleurs explique bien ces résultats, on peut imaginer que lorsque les deux pôles rapprochés sont de même nom, leur action s'affaiblit, ce qui forme dans l'intervalle des deux spirales une zone d'action nulle ou plus faible, et oblige le cylindre à obéir à l'action de la spirale diamagnétisante, qui est la plus forte, et à sortir davantage de celle-ci.

Je décrirai en dernier lieu une quatrième disposition expérimentale imaginée dans le but d'étudier l'état d'un cylindre diamagnétique dans ses différents points. Le cylindre de poudre de bismuth et de résine est fixé verticalement à une des extrémités du levier de la balance, *fig.* 5. L'extrémité inférieure du cylindre arrive presque en contact du pôle supérieur d'une spirale de forme conique; une autre spirale semblable, et ayant la même forme conique, est placée horizontalement et peut être successivement portée en face des différents points du cylindre. Je commence par faire agir la spirale verticale, dont l'action oblige généralement le cylindre à s'éloigner ou à se rapprocher de la spirale horizontale, suivant sa position primitive.

Il est facile de disposer les spirales de manière que, par l'action de la spirale verticale, le cylindre repoussé se rapproche un peu de la spirale horizontale. Lorsque le cylindre est fixé, je fais agir la spirale horizontale en employant un courant de la même force, qui était de 30 éléments de Grove, comme pour l'autre spirale. J'ai trouvé constamment que, si les pôles rapprochés des deux spirales étaient de nom contraire, le cylindre était toujours repoussé, lorsque la spirale horizontale était mise en action. Lorsque les pôles rapprochés étaient de même nom, l'action était très-faible et consistait dans un mouvement d'attraction vers la spirale horizontale; celle-ci n'agissait par répulsion que lorsqu'elle était très-éloignée de la spirale verticale. Cette expérience, qui a beaucoup d'analogie avec celle (que nous avons déjà étudiée) des deux spirales horizontales faisant un certain angle avec leurs axes, avait été imaginée afin d'étudier l'état diamagnétique du cylindre dans ses différents points. En mettant un fil de fer au lieu du cylindre diamagnétique, on reconnaît facilement, avec les deux spirales qu'on fait agir comme je l'ai décrit, l'état polaire de ce fil; ainsi, avec les pôles de même nom, l'extrémité inférieure du fil est attirée et le reste du fil repoussé par la spirale horizontale. Mais j'ai déjà montré (1) que ce résultat ne se vérifie pas avec des corps magnétiques doués d'un faible pouvoir ou qui n'ont pas de force coercitive. Tel est le cas d'un cylindre formé d'un mélange de cire et de colcothar ou d'un tube rempli de chlorure de fer. Lorsque le pôle d'un électro-aimant ou d'une spirale agit sur une extrémité de ce cylindre, on trouve, avec une autre spirale qu'on fait promener contre ces différents points, qu'il a partout un état magnétique de même nom et semblable à celui du pôle inducteur. Néanmoins il ne faudrait pas en conclure que les deux états magnétiques n'existent pas dans ce cylindre. En effet, l'expérience étant

(1) *Cours d'induction*, page 201.

finie, on trouve des états magnétiques contraires aux extrémités de chaque morceau qu'on obtient en brisant le cylindre de cire et de colcothar. Nous savons aussi qu'on peut prouver que l'état magnétique contraire existe sur le cylindre induit, mais qu'il est concentré sur les points les plus rapprochés du pôle inducteur, en mettant l'autre spirale aussi près que possible de ces points. On pourrait donc supposer que les corps diamagnétiques se comportent comme les corps faiblement magnétiques, c'est-à-dire qu'ils prennent l'état magnétique de même nom dans les points les plus rapprochés du pôle inducteur, et que le magnétisme contraire se répand également dans tous les autres points. De cette manière on peut facilement expliquer les résultats obtenus dans cette dernière disposition.

§ VI. — *De la relation entre les forces électromotrices induites et les répulsions diamagnétiques, développées en présence d'une surface polaire très-étendue.*

Je commencerai par décrire la méthode et l'appareil que j'ai employé, et qui me paraissent très-délicats et à l'abri de toute objection, afin d'étudier la distribution des forces autour d'un aimant. Faraday premièrement, et récemment encore M. Verdet, ont fait des expériences de ce genre. L'électro-aimant, *fig.* 6, que j'ai employé est formé d'une sorte de cylindre de fer doux de $0^m,111$ de diamètre, ayant une base plus large que le cylindre, c'est-à-dire de $0^m,175$ de diamètre. Cette base est la surface polaire dont j'ai étudié l'action. Le cylindre de fer doux, long de $0^m,345$, est entouré d'une spirale formée de plusieurs couches d'un gros fil de cuivre couvert de soie et verni. L'électro-aimant est fixé solidement sur un banc dans une position horizontale. Sur le même banc et normalement à la surface polaire, j'ai établi une règle de laiton semblable à celle qui fait partie de l'appareil des interférences ou de celui de Ruhmkorff pour les expériences de Melloni. Cette

règle porte deux supports de laiton qui peuvent être fixés à des distances différentes de la surface polaire; sur chaçun de ces supports il y a une tige qu'on fixe à des hauteurs différentes et qui se replie horizontalement. C'est dans la partie horizontale de cette tige, *fig.* 7, qu'on peut faire glisser et fixer une lame carrée *a* d'ivoire dans laquelle a été tracé un canal circulaire. On introduit dans ce canal et l'on fixe avec soin un fil de cuivre de $\frac{3}{4}$ de millimètre de diamètre. Dans l'une des lames d'ivoire le fil métallique ne fait qu'un tour, et dans l'autre lame ce fil fait deux tours bien superposés. Les deux circuits, c'est-à-dire celui à un tour *b* et celui à deux tours de fil *c*, sont réunis et forment un circuit continu; les spires de l'un des circuits sont tournées en sens contraire des spires de l'autre, de sorte que les courants induits séparément par un même pôle magnétique sont dirigés en sens contraire. Cette disposition est complétée par la double roue d'interruption *d*, qui comprend d'une part le circuit induit et le galvanomètre, et de l'autre la pile et la spirale. Je ne m'arrêterai pas à décrire ici toutes les précautions nécessaires et connues pour bien réussir dans ces expériences. J'ajouterai seulement que les deux circuits induits ont leurs plans parallèles entre eux et à la surface polaire, et que la position et la distance de ces plans à la surface polaire sont déterminées avec la lunette d'un cathétomètre horizontal *h*. J'ai employé des circuits induits, tantôt de 22 millimètres de diamètre, et tantôt de 11 millimètres de diamètre. La spirale était entourée de la caisse remplie d'eau, et le courant dû à une pile de 30 éléments de Grove était maintenu constant avec un rhéostat.

J'ai commencé par fixer les circuits induits avec leurs centres sur l'axe de l'électro-aimant. Après cette description, on conçoit facilement comment on parvient à déterminer sur l'axe magnétique deux positions dans lesquelles les forces électro-motrices induites sont entre elles :: 1 : 2. Cette détermination peut être rendue aussi délicate et aussi

rigoureuse qu'on le veut en augmentant la sensibilité du galvanomètre et la force de l'électro-aimant. L'un des circuits étant fixé, il faut fixer l'autre de manière qu'il n'y ait pas de courant induit développé en tournant la roue d'interruption; avant de fixer ce second circuit, il faut s'assurer qu'en le déplaçant un tant soit peu, à droite ou à gauche, les courants induits, immédiatement développés, sont de sens opposé. Je ferai remarquer que, tout près de la surface polaire, les déplacements du circuit induit, pour produire un effet sensible, sont bien plus grands que ceux qu'il faut faire subir à ce circuit lorsqu'il est à une certaine distance du pôle. Ainsi, à une distance de 10 millimètres et au delà, un déplacement de $0^{mm},35$ suffit pour donner une indication bien distincte au galvanomètre, tandis que plus près de la surface polaire il faut un déplacement, qui va jusqu'à 2 millimètres du contact de cette surface, pour avoir un effet sensible au galvanomètre. Evidemment ce résultat est dû à la diminution d'abord très-lente de la force magnétique à proximité de la surface polaire et qui ensuite varie plus rapidement avec la distance.

Après avoir déterminé les deux positions pour lesquelles les forces électro-motrices induites étaient entre elles comme 1 est à 2, j'ai cherché quelle était la force répulsive éprouvée par une masse de bismuth dans ces mêmes positions. J'ai mesuré ces forces avec la torsion. Pour cela l'électro-aimant était couvert par une grande balance de torsion, *fig.* 8, qui portait deux tubes avec deux micromètres, deux fils et deux tiges horizontales de bois. Ces deux tubes *m* et *n* pouvaient être déplacés et fixés en différentes positions. A l'extrémité de chaque tige était fixé un disque de bismuth, et dans quelques expériences, pour obtenir des effets plus grands, j'avais fixé à chaque tige une lame de bismuth cristallisé avec les clivages en travers ou normalement à la surface polaire. La position des lames est fixée avec la lunette du cathétomètre. L'expérience est pré-

parée lorsque les deux lames de bismuth qui avaient les mêmes dimensions que les circuits induits, étaient en équilibre dans les mêmes positions précédemment déterminées pour ces deux circuits. Les expériences ont été variées en changeant les lames de place et quelquefois en faisant deux expériences successives avec la même lame dans les deux positions. Voici le résultat auquel je suis parvenu : *La force de répulsion éprouvée par une lame de bismuth, en présence de la surface polaire très-étendue d'un électro-aimant et la force électro-motrice induite, varient suivant la même loi;* dans les points du champ magnétique où la force électro-motrice induite est double, la force répulsive ou diamagnétique est aussi double.

Ce résultat a été vérifié en tenant les centres des circuits induits et les lames de bismuth sur l'axe magnétique, ou en parcourant avec les lames et les circuits un plan parallèle à la surface polaire. J'aurais dû étendre cette recherche, et surtout faire varier la forme et l'inclinaison de la surface polaire; mais la longueur et la difficulté de ces expériences m'ont empêché, du moins pour le moment, de poursuivre ce sujet. Il faut donc considérer cette relation comme étant expérimentalement démontrée pour les seuls cas examinés.

§ VII. — *De l'influence de l'état de division d'un corps sur son état diamagnétique.*

Je suis obligé de supprimer tous les détails, bien que très-importants, qui appartiennent à la méthode que j'ai suivie dans cette recherche difficile.

Le corps dont on veut mesurer le pouvoir diamagnétique est contenu dans un petit flacon en cristal qui, dans sa position d'équilibre, est en contact avec les deux extrémités hémisphériques en fer doux appartenant aux armatures d'un électro-aimant très-puissant. Ce flacon, semblable aux fla-

cons qui servent à déterminer les poids spécifiques des liquides, est muni d'un bouchon auquel est soudée une longue tige de cristal, fixée à angle droit au levier horizontal en bois d'une balance de torsion. La tige de verre peut être fixée à des hauteurs différentes à l'aide d'une petite vis en ivoire qui est reliée à une extrémité du levier. Le flacon et le bouchon portent plusieurs traits très-fins qu'on observe à l'aide de deux lunettes fixées à angle droit sur les parois de la caisse qui contient l'électro-aimant et la balance. On est sûr de placer toujours le flacon dans la même position, au moyen des fils micrométriques des lunettes. On commence par s'assurer que le fil de torsion est en bon état et convenablement tendu ; il faut aussi s'assurer qu'en faisant agir l'électro-aimant, l'action sur le petit flacon, sur la tige et sur le levier, est à peu près nulle. Si le flacon est en cristal, il y aura un léger mouvement de répulsion qui ne résiste pas à 2 degrés de torsion. Lorsqu'on fait l'expérience avec la matière diamagnétique dans le flacon, il faut avoir une tige de verre fixée verticalement sur un pied mobile près du flacon pour diminuer l'étendue de ces oscillations. Deux conditions sont essentielles dans ces expériences : 1° avoir la certitude que le flacon repoussé et ramené par la torsion du fil vers sa position d'équilibre est toutes les fois ramené au même point, qu'il est bon de fixer à une distance de 8 à 10 millimètres de son centre au point de contact des surfaces polaires ; 2° être sûr de la constance de la force magnétique de l'électro-aimant pendant toute la durée des expériences. Je crois avoir satisfait à la première condition, d'une part en observant les traits du flacon avec les deux lunettes fixées à la caisse, et de l'autre en ayant fixé une espèce d'index à l'extrémité opposée du levier de la balance, index qui marchait sur une échelle divisée et qui était aussi observé avec une lunette. L'autre condition est, je crois, plus difficile à atteindre avec les moyens généralement employés. Les aiguilles des boussoles qu'on met dans

le circuit de la spirale sont lourdes à se déplacer, et j'ai vu souvent le flacon diamagnétique s'approcher ou s'éloigner de l'électro-aimant avant que l'aiguille indique une variation. J'ai remplacé avec avantage la boussole par un système astatique portant le miroir de Gauss et sur lequel l'électro-aimant agissait directement. Le même observateur lisait presque en même temps les traits du flacon et les divisions de l'échelle sur le miroir et pouvait aussi faire marcher le rhéostat avec la main. Le rhéostat que j'ai employé n'est pas celui de Wheatstone, qui souvent n'a pas les contacts bien sûrs; j'emploie un tube de verre en U, rempli de mercure, et dans lequel plonge un long fil mince d'acier qui sort aux deux bouts et qui, à une extrémité, est réuni à un fil de la pile ; si l'autre extrémité du circuit plonge dans le mercure, on conçoit facilement qu'on peut faire varier à volonté la portion du fil d'acier parcourue par le courant.

Les métaux sur lesquels j'ai expérimenté et qui ont été préparés par des chimistes habiles, à l'état de pureté et de grande division, sont : l'or, l'argent et le cuivre. L'or se prête le mieux à ces expériences par la constance de sa pureté et parce qu'il peut acquérir par l'échauffement et la compression une grande condensation ; on l'obtenait par l'action lente de l'acide oxalique sur le perchlorure neutre. Pour donner une idée de l'état de division de ce métal, je dirai que le même volume d'or, suivant l'état de compression, a offert les poids suivants : $1^{gr},200$; $2^{gr},540$; $4^{gr},255$; $6^{gr},075$; $11^{gr},355$. Dans un grand nombre d'expériences que j'ai tentées sur l'or, j'ai constamment trouvé qu'à mesure que la poudre de ce métal est plus comprimée, les répulsions ne croissent pas proportionnellement au poids du métal, mais dans un rapport qui diminue avec le degré de *condensation* de la poudre métallique. Ainsi, en appelant 1 le pouvoir diamagnétique de l'or à l'état de sa plus grande compression, ce pouvoir devient 1,36,

1,41, 1,73 à mesure que l'état de division du métal augmente. L'argent présente les mêmes propriétés. Ce métal est obtenu à l'état de grande division en décomposant avec un courant très-fort et avec des électrodes en argent pur, une solution faible de nitrate d'argent. Par des procédés analogues à ceux du lavage des minerais, j'ai obtenu de l'argent plus ou moins divisé. Voici les poids de cette poudre sous le même volume : $1^{gr},160$; $1^{gr},570$; $1^{gr},885$; $3^{gr},200$; $4^{gr},770$. En appelant 1 le pouvoir magnétique de l'argent à l'état de grosse poudre cristalline, ce pouvoir devient 1,12 et arrive jusqu'à 1,55 pour le métal à l'état de grande division. Cette recherche est très-difficile pour le cuivre, qui à l'état de grande division paraît s'oxyder facilement. Nous savons (1) que l'oxyde de cuivre est magnétique et que le cuivre est repoussé, et on peut faire voir, même dans un cours, le même cuivre, tantôt attiré et tantôt repoussé, suivant qu'il est employé oxydé, en le chauffant avec une lampe, ou réduit par l'hydrogène. Malgré cette difficulté, en opérant rapidement sur le cuivre provenant de l'oxydule de cuivre, réduit avec l'hydrogène et refroidi au contact de ce gaz, j'ai trouvé que son pouvoir diamagnétique est plus grand que celui des petites boules de cuivre obtenues en fondant le cuivre divisé à la flamme du gaz oxhydrogène.

J'ai déjà rapporté dans le paragraphe III de ce Mémoire que le pouvoir diamagnétique du bismuth ne varie pas avec l'état de division, au moins pour les différents degrés de division qu'on peut obtenir par des moyens mécaniques. J'ajouterai maintenant que le soufre, la résine, l'acide stéarique, pris, soit à l'état solide et en masse, soit à l'état de poudre plus ou moins fine, m'ont toujours donné des forces répulsives qui augmentaient proportionnellement aux poids. C'est donc pour les métaux seulement, et principalement pour les métaux bons conducteurs, qu'on réussit à

(1) *Cours sur l'Induction*, page 215.

prouver que le *pouvoir diamagnétique augmente avec l'état de division de ces corps.*

Je n'ai plus qu'à faire remarquer que la conductibilité de ces poudres métalliques est d'autant plus faible, qu'elles sont moins denses; il n'y a qu'à remplir un tube de verre avec l'une de ces poudres et à faire entrer la colonne métallique ainsi obtenue dans un circuit voltaïque, et l'on verra la conductibilité de la colonne, restant constante dans sa longueur primitive, augmenter rapidement avec le degré de compression. Il est facile d'obtenir sur une feuille de papier à filtrer une couche excessivement mince d'argent ou de cuivre : la conductibilité de cette couche est très-faible et quelquefois nulle, mais il suffit de comprimer un peu cette couche pour qu'elle acquière en même temps la conductibilité et l'éclat métalliques.

En résumant les résultats de ces recherches, on doit considérer comme démontré par un nombre suffisant d'expériences que *le pouvoir diamagnétique de certains métaux bons conducteurs augmente à mesure que leur pouvoir conducteur de l'électricité diminue par suite de leur état de division.*

NOUVEL APPAREIL POUR LES ANALYSES ORGANIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Depuis l'introduction du gaz d'éclairage dans les laboratoires, plusieurs appareils ont été imaginés dans le but d'appliquer ce combustible à l'exécution des analyses organiques. Mais ces appareils me paraissent encore bien loin d'avoir atteint complétement le but auquel ils sont destinés.

Dans les dispositions les plus usitées, la chaleur est produite

au moyen d'une série de flammes isolées, développées le long du tube à analyse. Entre deux de ces flammes, et tout autour de chacune d'elles, se produisent des courants d'air multipliés, sources d'un refroidissement extrêmement actif et opéré directement sur le tube à analyse. De là la nécessité d'envelopper l'espace où ces flammes se produisent au moyen de nombreuses pièces de terre et de métal, de forme et de nature diverses. Ces pièces s'échauffent en même temps que le tube à analyse, par l'effet du gaz enflammé, et leur rayonnement est indispensable pour compenser l'effet des pertes de chaleur dues aux courants d'air. Ainsi, pour maintenir au rouge le tube à analyse, il est nécessaire de porter à la même température une masse de terre et de métal trente à quarante fois aussi considérable. De là les dispositions compliquées données aux appareils et l'emploi d'une quantité de combustible relativement énorme, doublement gênante pour les opérateurs, tant par le rayonnement des pièces massives fortement échauffées, que par le volume considérable des produits gazeux délétères auxquels la combustion donne naissance.

En réfléchissant aux motifs de cette complication des appareils actuels, j'ai été conduit à imaginer un appareil plus simple fondé sur certains principes nouveaux et qui me paraît à l'abri de la plupart des reproches précédents. Il suffit de modifier la forme des lampes destinées à fournir le gaz combustible, de façon à envelopper le tube à analyser dans une flamme continue, rabattue sur ce tube par les courants d'air eux-mêmes, au lieu d'être divisée par eux en une multitude de flammes isolées. On atteint le but en produisant les courants gazeux *parallèlement* au tube et en les rendant solidaires entre eux.

Mon appareil se compose seulement de douze pièces, toutes mobiles et indépendantes : six lampes semblables, six cheminées semblables.

Lampes, *Pl. I*, *fig.* 1, 2 et 3. Chaque lampe est formée

par trois cylindres de tôle (AAA), creux, parallèles, disposés *horizontalement*, portés sur un pied creux commun.

Chacun des cylindres est long de 150 millimètres, et son diamètre extérieur est égal à 25 millimètres; ses bases sont fermées par deux plaques de tôle. Il est percé de très-petits trous, *fig.* 2 et 3, disposés tout autour sur huit rangées parallèles à l'axe; les bases sont percées de trous semblables, *fig.* 1. Au milieu de la surface inférieure du cylindre, se trouve un trou beaucoup plus large dans lequel s'engage un tube C destiné à introduire le gaz. Le diamètre de ce tube doit être réglé avec beaucoup de soin. Au besoin, on modifie la section d'écoulement en y introduisant des feuilles minces et roulées de clinquant.

Chaque lampe porte trois cylindres de ce genre, parallèles; les axes des deux cylindres extérieurs sont situés sur un même plan horizontal, celui du cylindre intermédiaire est situé sur un autre plan horizontal, 15 millimètres plus bas que les deux autres. La distance horizontale entre l'axe de chaque cylindre et celui du cylindre voisin est égale à 28 millimètres, ce qui laisse entre les cylindres, pris deux à deux, un intervalle convenable pour les courants gazeux.

Chaque lampe est munie d'un tube latéral à robinet unique, destiné à y conduire le gaz. Il suffit d'enflammer ce dernier à la surface des cylindres pour obtenir, suivant l'ouverture des robinets, tantôt une infinité de très-petites flammes bleuâtres, tantôt une grande flamme verticale commune aux trois cylindres juxtaposés. C'est au point de jonction des flammes qui s'élèvent des trois cylindres qu'il convient de placer le tube à analyse T, *fig.* 1 et 4. Dans mon appareil, ce point est situé à 40 millimètres environ au-dessus de l'axe du cylindre central.

Cheminées, *fig.* 1 et 4. Chaque lampe a sa cheminée indépendante, laquelle règle et abrite la flamme et supporte en même temps le tube à analyse.

Cette cheminée KK est formée par une simple feuille de

tôle pliée en forme d'U renversé, ouverte par en bas, arrondie par en haut, portée sur quatre pattes de tôle. La longueur de la cheminée est égale à celle des cylindres (15 centimètres) ; sa hauteur est de 18 centimètres ; sa largeur, déterminée par celle des lampes, est un peu supérieure à 1 décimètre. A son sommet, la cheminée porte une longue fente F, *fig.* 4, horizontale, destinée à l'écoulement des gaz brûlés.

Vers chacune de ses extrémités ouvertes, la cheminée est percée de deux trous situés à la même hauteur et destinés à recevoir un gros fil de fer HH, *fig.* 1 et 4, qui la traverse dans toute sa largeur, suivant une direction perpendiculaire à l'axe du tube à analyse. Ces deux fils de fer, dont on règle à volonté la hauteur et la courbure, servent de support au tube à analyse T. On peut faire varier la hauteur de celui-ci en augmentant ou en diminuant la courbure des fils de fer et la longueur de ces fils dans la portion qui se trouve engagée dans l'intérieur de la cheminée. A cette fin, l'une des extrémités de chaque fil se prolonge librement à l'extérieur.

Les six lampes et les six cheminées correspondantes étant placées bout à bout forment un système complet (1). Le tube à analyse étant supporté sur les douze fils de fer transversaux, peut être enveloppé à volonté par une flamme continue dans toute sa longueur, ou bien dans l'une quelconque de ses parties. On peut d'ailleurs régler le feu de chaque lampe isolée et élever la température d'une manière aussi régulière, aussi progressive que possible, en opérant d'abord par le rayonnement de flammes à peine visibles, et en terminant par l'action directe d'une flamme assez intense pour ramollir le verre. L'échauffement est aussi régulier que sur la grille à charbon, et se dirige aisément par le jeu d'un robinet plus ou moins ouvert, ou même alternativement

---

(1) Cinq lampes suffisent en général, comme l'indique la *fig.* 5. La sixième lampe est réservée aux cas exceptionnels.

ouvert et refermé. La nature métallique des cylindres permet d'opérer à volonté un refroidissement très-rapide des pièces de l'appareil, circonstance fort utile pour la marche régulière des combustions. Quant aux petites précautions réclamées par l'usage de cet appareil, son emploi les enseignera bien vite et mieux que toute description.

La chaleur rayonnante des flammes n'incommode point l'opérateur, car les cheminées de tôle s'échauffent à peine, ce qui prouve combien il y a peu de chaleur perdue.

La quantité de gaz nécessaire pour une analyse varie entre 1 mètre cube et 1 $\frac{1}{2}$ mètre cube. Les analyses s'exécutent d'ailleurs avec une extrême régularité, et dans les conditions normales d'une combustion totale.

J'ai éprouvé cet appareil par des analyses de camphre et d'acide stéarique, matières dont la combustion présente des difficultés exceptionnelles bien connues des chimistes (1). Deux autres personnes, opérant avec le même appareil, sont également arrivées à d'excellents résultats.

C'est maintenant aux chimistes qu'il convient de juger, par leur expérience personnelle, l'appareil que je leur propose, après en avoir éprouvé avec soin l'application (2).

Explication de la Planche I.

Fig. 1. Coupe verticale perpendiculaire à l'axe de l'appareil.

AA, cylindres de tôle.

CC, tubes qui amènent le gaz dans les cylindres.

T, tube à analyse.

HH, fil de fer qui le supporte.

---

(1) 0,206 d'acide stéarique ont fourni :
0,235 d'eau et
0,575 d'acide carbonique, d'où
C.......... 76,1 } Ce sont les nombres mêmes indiqués
H.......... 12,7 } par la formule $C^{36}H^{36}O^{4}$.

(2) Mes appareils ont été exécutés par M. Wiessnegg, ferblantier, place Sorbonne, à Paris, dont les savants connaissent bien le soin et l'habileté.

K, cheminée.

F, fente supérieure par laquelle monte la flamme.

Fig. 2. Projection horizontale d'une lampe.

Fig. 3. Lampe vue en perspective.

Fig. 4. Cheminée vue en perspective.

Fig. 5. Disposition générale de l'appareil.

QQQ, caoutchoucs qui joignent les lampes avec la rampe creuse RR.

RR, rampe creuse unie par un gros caoutchouc avec la conduite de gaz.

NOTE SUR LA FORME CRISTALLINE ET LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU CAMPHRE;

PAR M. A. DES CLOIZEAUX.

Le camphre ordinaire du commerce ou des *Laurinées* se présente habituellement en masses cristallines tellement confuses, qu'on n'a jamais pu jusqu'ici en faire une étude cristallographique exacte, et qu'en général on l'a simplement indiqué comme appartenant au système cubique. On peut cependant obtenir des cristaux de camphre parfaitement définis en l'abandonnant à la température ambiante dans un vase clos où la sublimation se fait excessivement lentement.

M. Robiquet m'ayant récemment communiqué des cristaux qui ont mis près de trois ans à se former par un procédé de ce genre, j'ai pu facilement déterminer leurs propriétés optiques et cristallographiques. Ces cristaux se présentent en lames hexagonales parfaitement limpides, dont quelques-unes atteignent jusqu'à 7 et 8 millimètres de diamètre, sur une épaisseur qui ne dépasse guère 2 millimètres, et qui varie ordinairement entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ millimètre. Leur forme se compose d'un prisme hexagonal régulier très-

court, surmonté par une pyramide hexagonale $b^{\frac{1}{2}}$ tronquée par une large base. La moyenne d'un grand nombre de mesures m'a donné 118°9' pour l'incidence de la base sur les faces de la pyramide; cette pyramide est, comme on peut le remarquer, identique à la forme dominante de l'iodure d'argent et du sulfure de cadmium.

La double réfraction n'est pas très-énergique, et dans des lames de $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ de millimètre d'épaisseur, le microscope d'Amici ne fait voir que le premier anneau traversé par une belle croix noire. La compensation par la lame de mica montre que la substance est *négative*.

L'exemple du sulfate de strychnine octaédrique m'avait fait supposer que les cristaux de camphre dont la dissolution possède un pouvoir rotatoire si énergique, offriraient aussi la polarisation circulaire (1) : cette opinion paraissait d'autant plus vraisemblable, que le camphre liquéfié par la chaleur possède le pouvoir rotatoire; mais l'expérience prouve qu'il n'en est pas ainsi du camphre cristallisé; car, en combinant, tantôt des lames isolées, tantôt des piles de lames bien pures, de plus de 4 millimètres d'épaisseur, avec une plaque de quartz à deux rotations, il m'a été impossible de découvrir la moindre altération dans la teinte normale de cette plaque (2).

D'après les observations de M. Marbach et d'après les miennes, on connaît donc maintenant :

1°. Des dissolutions *inactives* fournissant des cristaux *actifs* (chlorate de soude);

2°. Des dissolutions *actives* fournissant des cristaux *actifs* (sulfate de strychnine octaédrique);

3°. Des dissolutions *actives* fournissant des cristaux

(1) M. Berthelot a bien voulu s'assurer que la dissolution des cristaux de camphre sur lesquels j'ai opéré offrait les mêmes phénomènes rotatoires que le camphre normal.

(2) La déviation imprimée au plan de polarisation par le camphre fondu pris sous cette épaisseur aurait été d'environ 2 degrés.

inactifs, soit qu'en réalité ces cristaux ne possèdent pas la polarisation rotatoire, soit qu'ils la possèdent seulement dans des directions où elle ne peut être mise en évidence (camphre).

EXPÉRIENCES RELATIVES A L'INFLUENCE DE LA CHALEUR DANS LES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES;

PAR M. CH. DRION.

Si dans un tube de verre à parois très-épaisses, *fig.* 1 (1), on enferme une certaine quantité d'acide sulfureux liquide ou d'éther chlorhydrique, ainsi qu'un tube capillaire ouvert à ses deux extrémités et plongeant par l'une d'elles dans le liquide; si l'on échauffe ensuite graduellement ce petit appareil dans un bain d'huile transparente jusqu'à la température de vaporisation totale de l'acide ou de l'éther, on voit le ménisque capillaire, d'abord soulevé de quelques millimètres au-dessus du niveau extérieur, s'abaisser peu à peu et apparaître bientôt fortement déprimé au-dessous de ce niveau, sans cesser toutefois d'être concave.

Cette expérience, que j'ai fait connaître dans un Note présentée à l'Académie des Sciences le 7 février 1859, m'a semblé tout d'abord difficile à interpréter dans les théories ordinaires de la capillarité, lesquelles établissent une relation constante entre la forme concave ou convexe du ménisque et l'ascension ou la dépression du liquide dans le tube capillaire. Elle était d'ailleurs en complète opposition avec les résultats obtenus par M. Wolf en opérant sur l'éther ordinaire dans des conditions semblables (2).

(1) *Voir* les *fig.* 1, 2, 3, 4, page 226.

(2) WOLF, « De l'influence de la température sur les phénomènes qui se

Pour cette double raison, j'ai cru devoir la répéter en ayant soin d'ailleurs de régler la température de manière à compliquer le moins possible les phénomènes observés des effets dus aux différences de densité que produit l'énorme dilatabilité des liquides au voisinage de leur point de vaporisation totale. Ces nouvelles recherches ont été effectuées sur l'acide sulfureux liquide, sur l'éther chlorhydrique et sur l'éther ordinaire. Chaque substance a été expérimentée un grand nombre de fois; j'ai varié autant que possible le le mode d'éclairement du ménisque, employant tour à tour la lumière d'une bonne lampe munie d'un globe dépoli ou celle des nuées; les observations ont été faites, tantôt avec une lunette de cathétomètre et tantôt avec une lunette d'un grossissement moindre, mais embrassant un champ de vision beaucoup plus grand.

I. — J'ai cherché d'abord si une élévation de température suffisante détermine réellement, ainsi que l'avait annoncé M. Wolf, un changement dans le sens de la courbure du ménisque; en d'autres termes, si ce dernier, concave à la température ordinaire, peut devenir successivement plan, puis convexe, à mesure qu'on approche du point de vaporisation totale. Parmi les nombreuses expériences que j'ai faites pour résoudre cette question, et qui toutes ont conduit au même résultat, je décrirai la suivante, effectuée sur l'éther ordinaire parfaitement pur.

Le liquide a été introduit dans un tube de verre de 2 millimètres de diamètre intérieur, *fig.* 2; après avoir expulsé l'air par l'ébullition de l'éther, on a scellé le tube à la lampe. La colonne liquide occupait à la température ordinaire un peu plus du tiers de la capacité totale. Ce petit appareil a été suspendu à côté d'un thermomètre très-sensible, dans l'axe d'une cloche de verre renversée contenant

passent dans les tubes capillaires. » *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIX, page 230.

un litre environ d'huile d'olive vierge (1); la cloche elle-même était disposée sur un fourneau à gaz dont on réglait aisément le feu au moyen d'un robinet placé à portée de la main. On observait le ménisque à une petite distance, au moyen de la lunette.

A mesure que la température s'élève, la courbure de la surface terminale du liquide diminue; vers 185 degrés, elle est à peine sensible, et le ménisque n'apparaît plus que comme une ligne droite faiblement relevée sur les bords. A ce moment, j'ai diminué le feu, de manière à ne faire monter le thermomètre qu'avec une extrême lenteur. A 190 degrés, on ne distinguait plus aucun indice de courbure; en même temps, une sorte de nuage opaque a pris naissance de part et d'autre de la ligne terminale; ce nuage s'est étendu graduellement des deux côtés, en se dissolvant pour ainsi dire dans le liquide et dans la vapeur; la ligne terminale de moins en moins apparente, a cessé d'être visible à 190°,5. Jusqu'au dernier moment, elle est restée parfaitement plane.

J'ai ensuite laissé refroidir lentement le bain d'huile; les mêmes apparences se sont reproduites, mais dans l'ordre inverse. A l'instant où le ménisque réapparaît au milieu du brouillard qui l'environne, il est impossible d'y reconnaître aucune courbure, ni dans un sens ni dans l'autre; il se projette dans le champ de la vision, sous la forme d'une petite ligne noire très-déliée, rigoureusement perpendiculaire au bord vertical du tube.

Lorsqu'on approche de la température de 190 degrés, la dilatation du liquide volatil devient extrêmement rapide; à 190 déjà, malgré la grande densité de la vapeur à ce moment,

(1) L'huile d'olive de première qualité, telle qu'on la trouve dans le commerce, me semble être supérieure à toute autre espèce d'huile pour ce genre d'expériences; elle peut être maintenue pendant plusieurs journées à une température voisine de 200 degrés, sans perdre sensiblement de sa transparence.

la colonne liquide était une fois et demie aussi longue qu'à la température ordinaire; mais elle atteint une grandeur vraiment surprenante à partir de l'instant où le nuage opaque apparaît; lorsqu'on est sur le point d'arriver à la vaporisation totale, le ménisque s'élève si vite dans le tube capillaire, qu'il devient presque impossible de le suivre à l'aide de la lunette en faisant marcher la vis de rappel des petits mouvements. Je ferai observer néanmoins que cet effet de la dilatation ne se manifesterait pas si le volume du liquide à la température ordinaire était notablement inférieur au tiers de la capacité totale du tube; car alors ce volume diminuerait par suite de la vaporisation plus qu'il n'augmenterait pas le fait de la dilatation.

Lorsque dans l'expérience précédente la courbure du ménisque est devenue insensible, on peut, pourvu que l'œil se trouve placé légèrement au-dessus du plan de la surface terminale, apercevoir tous les points de cette surface. Son bord postérieur se projette alors dans le champ de la vision comme une ligne fortement convexe et vivement éclairée; quand on observe à l'aide d'une lunette de cathétomètre, dont le grossissement est très-fort et le champ peu éclairé, et lorsque le bain d'huile est d'une transparence imparfaite, l'ensemble représente exactement une colonne liquide terminée par une surface convexe, *fig.* 3. Mais l'illusion disparaît quand le grossissement est moins considérable et l'huile très-limpide; on aperçoit alors aussi le bord antérieur moins éclairé de la surface terminale; celle-ci d'ailleurs, dans des conditions convenables d'éclairement, apparaît colorée par réflexion d'une couleur différente de celle des parties environnantes. Dans ma conviction, M. Wolf, qui a fait usage d'huile de lin, substance bien moins transparente vers 200 degrés que l'huile d'olive, et qui s'est constamment servi d'une lunette de cathétomètre, a dû être trompé par les apparences que je viens de décrire.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, des essais tout semblables ont été exécutés sur l'éther chlorhydrique et sur l'acide sulfureux; toujours le ménisque a paru rigoureusement plan au moment où le liquide s'est converti entièrement en vapeur. Pour l'éther chlorhydrique, cette conversion s'est produite à 184 degrés; pour l'acide sulfureux, à 157 degrés.

II. — Ce premier point éclairci, j'ai repris l'appareil décrit en commençant, *fig.* 1, afin de rechercher quelle est, un peu avant la vaporisation totale, la position du ménisque capillaire par rapport au niveau du liquide extérieur. Ici encore j'ai opéré tour à tour sur les trois liquides précédemment nommés; ils se sont tous trois comportés exactement de la même façon. En rapprochant les résultats d'un très-grand nombre d'expériences, on arrive à établir les faits suivants.

1°. Quand la température s'élève avec une certaine rapidité jusqu'au point de vaporisation totale, le ménisque capillaire apparaît déprimé au-dessous du niveau extérieur, bien avant que l'on ait atteint cette limite; il est toujours concave, jusqu'au moment où il commence à se voiler pour disparaître ensuite : à cet instant il est plan.

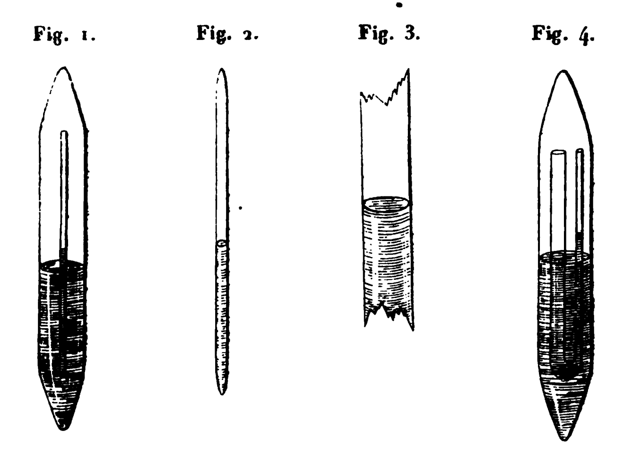
2°. Mais si l'on ralentit la marche ascendante du thermomètre à mesure qu'on approche du changement d'état du liquide, la dépression du ménisque se produit à une température d'autant plus élevée, que cette marche est plus lente. Quand on réussit, à force de tâtonnements, à déterminer un maximum longtemps stationnaire, à une température supérieure d'une très-petite fraction de degré à celle de la vaporisation totale, en sorte qu'on n'atteigne cette dernière qu'avec une excessive lenteur, la dépression ne se manifeste qu'à l'instant où le ménisque devenu plan commence à se voiler; alors la dilatabilité du liquide (si toutefois on peut encore donner ce nom à une masse dont les molécules sont dans un état d'équilibre aussi instable), ainsi que je l'ai établi plus haut, est d'un ordre de grandeur si énorme,

qu'une différence de température insensible au meilleur thermomètre doit produire entre le liquide contenu dans le tube capillaire et le liquide extérieur une différence de densité suffisante pour expliquer la dépression observée.

3°. Si enfin, quand le ménisque capillaire, après une période lentement ascendante de température, apparaît au-dessous du niveau du liquide extérieur, on vient à faire baisser la température du bain d'huile, au bout de quelques instants ce ménisque se rapproche du plan du niveau extérieur et s'élève au-dessus de lui, lors même qu'on ne se trouve pas à plus d'un demi-degré environ de la température de vaporisation totale.

4°. Les expériences précédentes réussiront d'autant plus facilement, que les parois du tube capillaire enfermé dans l'appareil sont moins épaisses et que, en conséquence, l'équilibre de température est moins lent à s'établir.

5°. Un siphon, *fig.* 4, à branches de diamètres très-inégaux, contenant de l'éther chlorhydrique et renfermé dans



un tube dans lequel on avait introduit une certaine quantité du même liquide, ayant été porté à des températures

voisines de la vaporisation totale, a fourni des résultats parfaitement d'accord avec les précédents.

Il me semble ressortir de ces faits, que si, jusqu'au moment de la vaporisation totale, on parvenait à maintenir rigoureusement l'équilibre de température entre le liquide renfermé dans le tube capillaire et le liquide extérieur, on verrait le ménisque concave et relevé tant qu'on n'aurait pas atteint cette limite; enfin, qu'à l'instant précis du changement d'état, les deux niveaux apparaîtraient confondus sur un seul et même plan horizontal.

Ces expériences exigent, pour donner des résultats concluants, que l'opérateur puisse régler avec une extrême précision la marche de la température. On n'y arrive, je crois, avec certitude, qu'en se servant du gaz comme moyen de chauffage. La condition précédemment énoncée ne me paraît pas avoir été remplie d'une manière suffisante dans les recherches de M. Wolf; ce physicien reconnaît, en effet, qu'au delà de 100 degrés il n'a pu suivre la loi du décroissement de la hauteur capillaire, « à cause de l'extrême difficulté que l'on éprouve à maintenir la température constante pendant la durée de l'observation (1). » On ignorait d'ailleurs encore, à l'époque où il a publié ses recherches, combien la dilatation des liquides volatils augmente avec la température et l'on se trouvait par suite tout naturellement conduit, ainsi que je l'ai fait moi-même dans ma Note du 7 février, à attribuer la dépression du ménisque à un changement survenu dans l'action capillaire.

III. Je crois donc pouvoir tirer de ce travail les conclusions suivantes :

1°. Que, pour les liquides étudiés, le ménisque capillaire demeure concave jusqu'au moment de la vaporisation totale et que sa forme limite, à cet instant, est la forme plane;

2°. Que, pour ces mêmes liquides, ainsi que l'avait an-

(1) Mémoire cité, pages 269 et 270.

noncé M. Wolf, l'ascension capillaire et la courbure du ménisque diminuent à mesure que la température s'élève, jusqu'au moment de la conversion complète du liquide en vapeur;

3°. Que le changement d'ascension en dépression, au voisinage de ce point, n'est qu'un effet de l'énorme dilatabilité du liquide, et que, si l'équilibre de température pouvait être maintenu dans toute la masse, on verrait les niveaux se confondre sur un seul et même plan, au moment où le liquide tout entier se convertit en vapeur.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Transformation de l'acide lactique en acide propionique ; par M. C. Ulrich (1).

En traitant le lactate de chaux par le perchlorure de phosphore, M. Wurtz a obtenu récemment un chlorure, $C^6H^4O^2Cl^2$, qu'il a nommé chlorure de lactyle (2). M. Kolbe a pensé que ce chlorure devait être identique au chlorure de propionyle chloré, $C^6(H^4Cl)O^2$, Cl, dérivé du chlorure de propionyle (propioxyle) $C^6H^5O^2$, Cl, et homologue avec le chlorure d'acétyle chloré. M. Ulrich s'est chargé de vérifier cette supposition par l'expérience.

Lorsqu'on décompose par l'eau le mélange de chlorure

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 268 (nouvelle série, tome XXXIII); mars 1859.

(2) *Comptes rendus*, tome XLVI, page 1228.

de lactyle et de chloroxyde de phosphore, et qu'on soumet la liqueur à la distillation, il passe avec de l'acide chlorhydrique de l'acide chloropropionique. En saturant la liqueur à froid par du carbonate d'argent, on obtient du chlorure et du chloropropionate d'argent. Ce dernier sel, beaucoup plus soluble que le propionate, se sépare en beaux prismes quadrilatères, incolores, lorsqu'on évapore la liqueur dans le vide. Il renferme $C^6 H^4 Cl Ag O^4$. Soumis à l'ébullition avec l'eau, il laisse déposer du chlorure d'argent, et il se produit sans doute de l'acide lactique.

L'acide chloropropionique se forme évidemment par la décomposition du chlorure de propionyle chloré avec de l'eau en vertu d'une réaction tout à fait analogue à celle qui donne naissance à l'éther chloropropionique (éther chlorolactique de M. Wurtz) :

$$\underbrace{C^6 H^4 O^2 Cl^2}_{\text{Chlorure de propionyle chloré (chlorure de lactyle).}} + H^2 O^2 = \underbrace{C^6 H^5 Cl O^4}_{\text{Ac. chloropropionique.}} + H Cl.$$

$$C^6 H^4 O^2 Cl^2 + C^4 H^6 O^2 = \underbrace{C^6 H^4 (C^4 H^5) Cl O^4}_{\text{Éther chloropropionique (éther chlorolactique).}} + H Cl.$$

La liqueur d'où l'on a séparé l'acide chloropropionique par la distillation ne renferme pas une trace d'acide lactique. Celui-ci ne se régénère que dans le cas où un alcali, ou en général une base forte, coopère dans la décomposition du chlorure de propionyle chloré (chlorure de lactyle) (1).

L'acide chloropropionique lui-même est beaucoup moins

---

(1) Voici dans quelles circonstances j'ai régénéré l'acide lactique avec le chlorure de lactyle. Ce chlorure encore mélangé avec du chloroxyde de phosphore a été décomposé par l'eau, et la solution a été traitée à chaud par l'oxyde d'argent. Le sel d'argent formé a été converti en sel de chaux qui a été dissous dans l'alcool. La solution alcoolique précipitée par l'éther a donné un sel de chaux qui a été desséché à 110 degrés et soumis à l'analyse : 0gr,327 de matière ont donné 0,205 de sulfate de chaux. Le sel analysé ren-

volatil que l'acide propionique et possède une odeur analogue à celle de l'acide trichloracétique.

Sous l'influence de l'hydrogène naissant, il se convertit en acide propionique. Pour effectuer cette substitution inverse, il suffit de faire arriver dans un vase renfermant de l'eau froide et du zinc en grenaille, le chlorure de chloropropionyle brut renfermant du chloroxyde de phosphore.

L'hydrogène naissant, dégagé par l'action du zinc sur

---

renfermait par conséquent 18,4 pour 100 de calcium. La formule $C^6H^5CaO^6$ exige 18,3 pour 100 de calcium. L'intervention de l'oxyde d'argent qui décompose l'acide chloropropionique lorsqu'on opère à chaud, explique pourquoi je n'ai pas obtenu cet acide dans l'expérience dont il s'agit. Ayant répété récemment cette expérience, j'ai obtenu indépendamment d'un sel de chaux soluble dans l'alcool un sel insoluble que je n'ai pas encore analysé. Au reste, je reviendrai sur tous ces faits dans le Mémoire où j'exposerai l'ensemble de mes recherches sur l'acide lactique et que je me propose de publier dans ces *Annales*.

Les expériences de M. Ulrich établissent des relations intéressantes entre l'acide propionique et l'acide lactique, relations que les faits découverts par MM. R. Hoffmann et Kekulé (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 216, et tome LIII, page 495), concernant la transformation de l'acide monochloracétique en acide glycolique, permettaient d'ailleurs de prévoir.

Cela étant posé, j'ajoute que ces expériences constituent un argument de plus en faveur de l'opinion que j'ai émise dans la Note précitée, savoir que la molécule de l'acide lactique ne renferme que 6 équivalents de carbone (C = 6). J'ai soutenu aussi que cet acide ($C^6H^6O^6$), devait être envisagé comme bibasique.

M. Kolbe, qui se range de mon avis quant au premier point, ne partage pas cette dernière opinion : je la maintiens; mais ce n'est pas ici le lieu d'entrer dans une discussion à cet égard. Je veux seulement faire remarquer en terminant que les faits découverts par M. Ulrich ne sont pas même de nature à faire rejeter la nomenclature que j'ai proposée.

De même que les formules rationnelles, les noms sont destinés à exprimer non pas la constitution moléculaire absolue des composés, mais leurs liens de parenté et de dérivation. Si donc, en désignant le chlorure $C^6H^4O^2Cl^2$, qui dérive de l'acide lactique, comme le chlorure d'acétyle dérive de l'acide acétique et qui peut régénérer de l'acide lactique, on veut exprimer ces relations, on appellera ce composé *chlorure de lactyle;* si au contraire on veut exprimer ses liens de parenté avec l'acide propionique, on l'appellera *chlorure de propionyle chloré*. (A. W.)

l'acide chlorhydrique, enlève le chlore de l'acide chloropropionique et s'y substitue. La réaction étant terminée, si l'on soumet le liquide à la distillation, il passe une quantité notable d'acide propionique.

Lorsqu'on fait agir l'hydrogène naissant sur l'éther chloropropionique (éther chlorolactique), il se forme de même une quantité notable d'acide propionique.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique ; par MM. Perkin et Duppa (1).

En étudiant récemment l'action du brome sur l'acide acétique, nous avons obtenu deux nouveaux acides représentant de l'acide acétique dans lequel 1 ou 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par du brome.

Ces acides bromacétique et dibromacétique, lorsqu'on les traite par l'oxyde d'argent ou par l'hydrate de potasse, se décomposent en donnant un bromure et deux nouveaux acides, l'acide glycolique et l'acide glyoxylique (2) selon les équations suivantes :

$$\underbrace{C^4(H^3Br)O^4}_{\text{Acide bromacétique.}} + AgHO^2 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}} + AgBr.$$

$$\underbrace{C^4(H^2Br^2)O^4}_{\text{Acide dibromacétique.}} + 2\,AgHO^2 = \underbrace{C^4H^4O^8}_{\text{Acide glyoxylique?}} + 2\,AgBr.$$

---

(1) *Philosophical Magazine*, tome XVII, page 280, avril 1859.

(2) Si l'acide glyoxylique renferme $C^4H^4O^8$, on doit le considérer comme l'homologue de l'acide glycérique, $C^6H^6O^8$. Il se rattacherait à l'alcool triatomique, $C^4H^6O^6$. Nous devons faire remarquer cependant que l'auteur de la découverte de l'acide glyoxylique, M. Debus, considère aujourd'hui cet acide comme un acide bibasique de la composition

$$C^4H^2O^6\ (C = 6,\ H = 1,\ O = 8).$$

Cette formule ne s'accorderait plus avec l'hypothèse précédente.

Un nouveau Mémoire de M. Debus, concernant l'acide glyoxylique, sera inséré dans le prochain cahier de ces *Annales*. (A. W.)

Ces deux acides, il est bon de le faire remarquer, diffèrent de l'acide acétique par 2 ou 4 équivalents d'oxygène qu'ils renferment en plus, et pourtant, chose étrange, quoiqu'ils représentent deux ou trois molécules d'eau, ils paraissent être monobasiques dans les circonstances ordinaires.

Cela étant posé, il existe deux acides qui offrent, à l'égard de l'acide succinique, des relations semblables à celles qui lient les acides précédents à l'acide acétique : ce sont les acides malique et tartrique. Le tableau suivant montre les rapports de composition qui existent entre tous ces acides :

Acide acétique..........	$C^4 H^4 O^4$,
Acide glycolique........	$C^4 H^4 O^6$,
Acide glyoxylique.......	$C^4 H^4 O^8$,
Acide succinique...	$C^8 H^6 O^8$,
Acide malique..........	$C^8 H^6 O^{10}$,
Acide tartrique.........	$C^8 H^6 O^{12}$.

Il est probable que les acides malique et tartrique pourront être obtenus avec l'acide succinique, par des réactions analogues à celles qui permettent d'obtenir les acides glycolique et glyoxylique avec l'acide bromacétique et dibromacétique. Nous serons à même de vérifier prochainement par l'expérience si les acides bromosuccinique et dibromosuccinique donneront, en effet, sous l'influence de l'eau et de l'oxyde d'argent, de l'acide malique et de l'acide tartrique.

Les expériences de M. Wurtz sur l'acide lactique ont démontré que lorsqu'on distille le lactate de chaux avec du perchlorure de phosphore, on obtient un chlorure, $C^6 H^4 O^2 Cl^2$, dont on a démontré récemment l'identité avec le chlorure de chloropropionyle.

Nous avons fait des expériences semblables avec l'acide glycolique : distillé avec du perchlorure de phosphore, il donne du chlorure d'acétyle chloré, lequel se dédou-

ble par l'eau en acides chlorhydrique et monochloracétique.

Nous appuyant sur ces faits, nous avons pensé que dans le cas où l'acide malique se rattacherait à l'acide succinique comme les acides lactique et acétique se rattachent aux acides propionique et acétique, cet acide malique devrait donner, par l'action du perchlorure de phosphore, un chlorure qui représenterait le chlorure de chlorosuccinyle, $C^8(H^3Cl)O^4Cl^2$. Ayant fait cette expérience nous avons obtenu les résultats suivants :

Une partie de malate de chaux a été bien mélangée avec 4 parties de pentachlorure de phosphore, et ce mélange, placé dans une cornue munie d'un récipient, a été chauffé. Une réaction s'est manifestée et un liquide a passé à la distillation. Ce liquide était un mélange de chloroxyde de phosphore avec un chlorure organique qu'il a été impossible d'obtenir à l'état de pureté. Lorsqu'on l'a soumis à la distillation, le chloroxyde de phosphore a passé à 110 degrés. Le thermomètre s'est ensuite élevé jusqu'à 160 degrés; à ce moment on a laissé refroidir à 120 degrés et on a fait passer à travers le liquide un courant d'air sec; après quoi on l'a distillé. La distillation a commencé à 170 degrés, mais le thermomètre s'est élevé continuellement en même temps que de l'acide chlorhydrique s'est dégagé.

Le produit obtenu est un liquide incolore, mobile, plus dense que l'eau. Il réagit énergiquement sur l'alcool en formant un produit éthéré. Avec l'ammoniaque il forme une substance blanche presque insoluble dans l'eau. Exposé pendant quelques jours à l'air humide, il se convertit en une masse cristalline. Par l'action de l'eau bouillante il donne de l'acide chlorhydrique et le liquide laisse déposer par le refroidissement des cristaux semblables aux précédents. — Ces cristaux sont de l'acide fumarique, $C^8H^4O^8$. Le chlorure qui donne cet acide constitue par conséquent le chlorure de fumaryle, $C^8H^2O^4Cl^2$. L'éther formé par l'action

de l'alcool sur ce chlorure, ayant été mis en contact avec l'ammoniaque, il s'est formé de la fumaramide.

De tout cela il résulte que l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide malique donne lieu d'abord à la formation de l'acide fumarique et que celui-ci se convertit ensuite en chlorure de fumaryle selon les équations :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^3O^4)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Acide malique.}} + PCl^5 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}(C^8H^2O^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide fumarique.}} + PCl^3O^2 + 2HCl.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^2O^4)'' \\ H^2\end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide fumarique.}} + 2PCl^5 = \underbrace{(C^8H^2O^4)''Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}} + 2PCl^3O^2 + 2HCl.$$

L'acide fumarique, le chlorure de fumaryle et la fumaramide offrent une connexion intime avec l'acide succinique, le chlorure de succinyle et la succinamide. Le tableau suivant fait voir que les termes de la première série ne diffèrent que par 2 équivalents d'hydrogène des termes de la seconde :

Acide fumarique......	$C^8H^4O^8$,
Chlorure de fumaryle..	$C^8H^2O^4$, Cl^2,
Fumaramide.........	$C^8H^6Az^2O^4$,
Acide succinique......	$C^8H^6O^8$,
Chlorure de succinyle..	$C^8H^4O^4Cl^2$,
Succinamide.........	$C^8H^8Az^2O^4$.

Sur les combinaisons du valéral avec les acides;
par MM. Fr. Guthrie et H. Kolbe (1).

M. Geuther a découvert, il y a quelque temps, une combinaison d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre (2), combinai-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 296 (nouvelle série, tome XXXIII); mars 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIV, page 231.

son isomérique et non identique avec le glycol diacétique. Il était intéressant de rechercher si le valéral se combinerait de même à l'acide acétique anhydre et si la combinaison serait isomérique ou identique avec l'amylglycol diacétique. A priori il était difficile de rien affirmer à cet égard; car on sait que l'aldéhyde acétique diffère en quelques points dans ses propriétés des autres aldéhydes.

Le valéral employé dans ces recherches a été préparé par le procédé suivant :

500 grammes de bichromate de potasse ont été dissous dans environ 5 kilogrammes d'eau chaude et décomposés par 650 grammes d'acide sulfurique. Ce mélange ayant été porté à 90 degrés dans une cornue à laquelle s'adaptait un réfrigérant, on y a fait arriver, par petites portions, environ 400 grammes d'alcool amylique. A chaque addition d'alcool amylique, une vive réaction s'est manifestée. A la fin, on a porté le liquide à l'ébullition.

Le produit distillé ayant été débarrassé d'acide valérianique à l'aide d'une solution de soude caustique, on a décanté le liquide oléagineux qui restait, et on l'a agité avec une solution concentrée de bisulfite de soude. Le tout s'est pris en une masse cristalline qui a été recueillie sur un filtre, exprimée et séchée à l'air. On a obtenu environ 140 grammes de cette combinaison, dont il est facile de séparer le valéral à l'aide de la soude caustique.

Le valéral a été chauffé à 200 degrés, pendant huit heures, avec de l'acide acétique anhydre, dans la proportion de 1 atome du premier et de 2 atomes du second. La distillation fractionnée du produit a fourni un liquide bouillant d'une manière constante à 195 degrés, et possédant une odeur éthérée agréable; c'est le diacétate de valéral $C^{10}H^{10}O^{2}, 2C^{4}H^{3}O^{3}$, isomérique avec l'amylglycol diacétique de M. Wurtz.

Dans l'espoir d'en séparer de l'amylglycol, on a ajouté, par petites portions, de l'hydrate de potasse finement pul-

vérisé. On en a obtenu ainsi, non pas de l'amylglycol, mais du valéral.

L'acide acétique hydraté se combine de même au valéral lorsqu'on chauffe les deux substances à 200 degrés pendant quatre heures.

On a préparé une combinaison d'acide benzoïque anhydre et de valéral, en chauffant les deux corps ensemble à 260 degrés pendant six heures. Le produit ayant été soumis à la distillation, il a passé à 264 degrés un liquide qui a été rectifié et qui s'est pris, par le refroidissement, en une masse cristalline blanche; c'est le dibenzoate de valéral $C^{10}H^{10}O^{2}, 2C^{14}H^{5}O^{3}$. Cette substance fond à 111 degrés et bout à 264 degrés. La potasse la dédouble en benzoate et en valéral.

Les combinaisons précédemment décrites, ainsi que le composé d'acide acétique anhydre et d'aldéhyde, découvert par M. Geuther, forment évidemment une série parallèle à la série des combinaisons du dioxyde d'éthylène et de ses homologues avec les acides (éthers composés des glycols). Les deux séries sont formées par des corps isomères: l'une renferme des aldéhydes, l'autre l'oxyde d'éthylène et ses homologues.

Sur l'acide thiacétique et sur l'acide thiobutyrique; par M. Ulrich (1).

On sait que M. Kekulé a décrit, sous le nom d'acide thiacétique (2), un acide sulfuré $C^{4}H^{4}O^{2}S^{2}$, qui est à l'acide acétique ce que le mercaptan est à l'alcool. Il l'a obtenu en traitant l'acide acétique concentré par le pentasulfure de phosphore.

L'acide thiacétique constitue un liquide incolore doué

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 272 (nouvelle série, tome XXXIII); mars 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 240 (1854).

d'une odeur désagréable, piquante, et rappelant à la fois celle de l'acide acétique et celle de l'hydrogène sulfuré. Sa densité est de 1,074 à 10 degrés. Il ne se solidifie pas à — 17 degrés. Son point d'ébullition est situé à 93 degrés (Kekulé). Sa densité de vapeur, déterminée à 180 degrés, a été trouvée égale à 2,465. La densité de vapeur théorique, pour une condensation en 4 volumes, serait de 2,631. Déterminée à 130 degrés, c'est-à-dire à une température assez rapprochée du point d'ébullition, sa densité de vapeur est égale à 3,04. On voit que sous ce rapport l'acide thiacétique se comporte comme l'acide acétique lui-même.

L'acide thiacétique se dissout dans l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient longtemps à une température de 180 à 200 degrés, il éprouve une décomposition partielle : du soufre se sépare et de l'hydrogène sulfuré se dégage.

Le chlore décompose l'acide thiacétique, avec dégagement de chaleur et en formant du chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle.

A une douce chaleur l'acide nitrique le décompose avec explosion. L'acide sulfurique concentré le décompose, avec production de chaleur, dégagement d'hydrogène sulfuré, et plus tard d'acide sulfureux, et avec dépôt de soufre.

On obtient les thiacétates en dissolvant les oxydes ou les carbonates dans l'acide libre, ou par double décomposition à l'aide du thiacétate de baryte et des sulfates solubles.

Les thiacétates de potassium, $C^4H^3KO^2S^2$; de sodium, $C^4H^3NaO^2S^2 + HO$; de barium, $C^4H^3BaO^2S^2 + 3HO$; de strontium, $C^4H^3SrO^2S^2 + 2HO$; de calcium, $C^4H^3Ca O^2S^2 + 2HO$, sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Lorsqu'on traite l'oxyde de mercure par l'acide thiacétique, la masse s'échauffe à tel point, qu'une portion de l'acide se volatilise et que le sel de mercure formé se réduit partiellement en sulfure ; on obtient du thiacétate de mercure, sous la forme d'un précipité blanc très-abondant, en

ajoutant du sublimé corrosif à une solution de thiacétate de potassium.

La réaction de l'aniline sur l'acide thiacétique est aussi nette qu'intéressante : elle donne naissance à de l'acétanilide (phénylacétamide) et à un dégagement d'hydrogène sulfuré,

$$\underbrace{(C^{12}H^{5}.H^{2})Az}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{(C^{4}H^{3}O^{2}.H)S^{2}}_{\text{Acide thiacétique.}} = \underbrace{(C^{12}H^{5}\text{[illegible]}C^{4}H^{3}O^{2}.H)Az}_{\text{Acétanilide.}} + H^{2}S^{2}.$$

Acide thiobutyrique. —Le pentachlorure de phosphore réagit, avec dégagement de chaleur, sur l'acide butyrique. Lorsqu'on distille le mélange après plusieurs heures, il passe un liquide coloré en rouge dont on peut séparer, par distillation fractionnée, un produit bouillant vers 130 degrés, et qui possède la composition de l'acide thiobutyrique, $C^{8}H^{8}O^{2}S^{2}$. C'est un liquide incolore, d'une odeur très-désagréable, peu soluble dans l'eau, miscible à l'alcool.

Avec l'acétate de plomb, il forme un précipité blanc, volumineux, qui renferme $C^{8}H^{7}PbO^{2}S^{2}$.

On peut aussi préparer un acide thiovalérique, qui constitue un liquide oléagineux doué d'une odeur encore plus repoussante, s'il est possible, que celle de l'acide thiobutyrique.

Sur quelques produits de la distillation sèche des acétates; par M. R. Fittig (1).

On sait depuis longtemps que les sels des acides gras, lorsqu'ils sont soumis à la distillation sèche, donnent l'aldéhyde et l'acétone correspondantes.

C'est ainsi que le butyrate de chaux donne, par la dis-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 17 (nouvelle série, tome XXXIV); avril 1859.

tillation séche, du butyral $C^8H^8O^2$, et de la butyrone $C^{14}H^{14}O^2$.

M. Friedel (1) a démontré récemment qu'indépendamment de ces deux produits il se forme dans cette opération les composés qu'il a nommés *méthylbutyryle* ($C^{10}H^{10}O^2$), et *éthylbutyryle* ($C^{12}H^{12}O^2$), auxquels M. Limpricht a ajouté les composés $C^{16}H^{16}O^2$, et $C^{22}H^{22}O^2$, qu'il nomme *méthylbutyrone* et *butylbutyrone*.

Indépendamment de ces corps, ce dernier chimiste soupçonne encore l'existence, parmi les produits de la distillation des butyrates, des deux composés $C^{18}H^{18}O^2$, et $C^{20}H^{20}O^2$. Dans tous les cas, l'opération dont il s'agit donne naissance à au moins huit corps homologues entre eux, et dont les termes extrêmes sont les composés $C^8H^8O^2$, et $C^{22}H^{22}O^2$.

Les acétates se comportent, lorsqu'on les distille, comme les butyrates : l'acétone n'est pas le seul produit qui se forme dans cette opération.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée de grandes quantités d'acétone du commerce, on peut en isoler divers liquides possédant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'acétone. Pour obtenir ces liquides aisément et en quantité suffisante, il convient d'opérer sur l'huile brune qui se forme dans la préparation en grand de l'acétone et qui surnage les produits aqueux. Par un grand nombre de distillations fractionnées, on a séparé de cette huile les trois produits suivants :

		Points d'ébullition.
Méthylacétone......	$C^8H^8O^2$	75 à 77 degrés.
Éthylacétone.......	$C^{10}H^{10}O^2$	90 à 95
Dumasine.........	$C^{12}H^{10}O^2$	120 à 125

Méthylacétone, $C^8H^8O^2$. C'est un liquide incolore doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone, miscible en tou-

(1) *Comptes rendus*, tome XLVII, page 552.

tes proportions à l'eau et à l'alcool, bouillant entre 75 et 77 degrés, et possédant à 19 degrés une densité de 0,838.

Avec le bisulfite de soude, ce corps forme une combinaison renfermant $C^8 H^7 Na S^2 O^6 + 3$ aq.

Ethylacétone, $C^{10} H^{10} O^2$. Liquide limpide, doué d'une faible odeur d'acétone, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, bouillant entre 90 et 95 degrés, et possédant à 19 degrés une densité de 0,842. Comme le précédent, ce liquide se mêle au bisulfite de soude avec dégagement de chaleur et laisse déposer bientôt des paillettes nacrées renfermant $C^{10} H^9 Na S^2 O^6 + 3$ aq.

Dumasine, $C^{12} H^{10} O^2$. Découverte par sir R. Kane, cette substance a été observée de nouveau par M. Heintz, qui lui a assigné la formule

$$C^{12} H^{10} O^2.$$

C'est un liquide plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool. Son point d'ébullition est situé entre 120 et 125 degrés.

Lorsqu'on agite la dumasine pendant quelque temps avec une solution concentrée de bisulfite de soude, elle finit par se prendre en une masse cristalline qui constitue une combinaison des deux corps. Cette combinaison se dissout dans l'eau froide, mais l'eau chaude en sépare instantanément la dumasine. Elle paraît renfermer $C^{12} H^9 Na S^2 O^6 + 6$ aq.

L'acide nitrique transforme la dumasine en acide oxalique. Lorsqu'on la distille avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, il passe une huile incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 150 et 155 degrés, et renfermant $C^{12} H^8 Cl^2 O^2$.

Sur quelques métamorphoses de l'acétone : par M. Fittig (1).

En traitant le valéral, $C^{10}H^{10}O^2$, par le sodium, M. Ebersbach a obtenu, il y a quelque temps (2), une combinaison renfermant du sodium. Par l'action de l'iodure d'éthyle, cette combinaison a donné un corps renfermant $C^{10}H^8(C^4H^5)^2O^2$ et représentant par conséquent du valéral dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

Dans la pensée qu'il pourrait se former un corps analogue avec l'acétone, on a fait agir du sodium sur ce dernier corps. Le métal s'est dissous peu à peu avec dégagement de chaleur; il s'est séparé d'abord des flocons blancs, gélatineux, et peu à peu tout s'est pris en une bouillie épaisse. A cette masse on a ajouté, par petites portions, de l'iodure d'éthyle, et on a distillé à une douce chaleur. Il a passé d'abord un mélange d'acétone et d'iodure d'éthyle, puis, à une température élevée, il a distillé une huile jaunâtre, très-épaisse, qui s'est prise au bout de deux heures en une masse cristalline.

L'iodure d'éthyle est sans influence sur la formation de ce corps : on peut l'obtenir en traitant l'acétone par le sodium et en soumettant le produit à la distillation. On le purifie en le dissolvant dans une petite quantité d'eau bouillante. Il se sépare de cette solution en belles tables carrées parfaitement isolées et transparentes. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent avec leur transparence, lorsqu'on les expose pendant quelques instants à l'air. Il est impossible de les dessécher au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, car ils se volatilisent dans ces conditions. Pour les analyser on a donc

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 23 (nouvelle série, tome XXXIV); avril 1859.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CVI, page 262 (nouvelle série, tome XXX).

dû se contenter de les exprimer à plusieurs reprises entre des feuilles de papier. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^6 H^{12} O^8.$$

Ils constituent, comme on voit, de l'acétone ou une modification isomérique de l'acétone, combinée avec six équivalents d'eau de cristallisation. On ne parvient pas à déshydrater ces cristaux en les laissant séjourner sur de l'acide sulfurique, ou en les distillant sur du chlorure de calcium. Ils semblent d'ailleurs absorber les éléments de l'eau qu'ils renferment au moment où l'acétone se décompose par le sodium, et non pas lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau.

On a essayé inutilement de préparer la base que M. Stædeler dit avoir obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone et à laquelle il a donné le nom d'acétonine. Après avoir suivi le procédé indiqué par ce chimiste (1) pour la préparation du sel de platine de cette base, on n'a obtenu que du chlorure double de platine et d'ammonium; l'eau mère, qui a laissé déposer ce chlorure double, a été débarrassée par l'hydrogène sulfuré de l'excès de chlorure de platine. Concentrée et abandonnée pendant quelques jours à l'air, elle a laissé déposer de grandes tables carrées, qui possédaient le même aspect que les cristaux hydratés qu'on vient de décrire; seulement ils ne sont pas effleuris à l'air et étaient sensiblement plus solubles dans l'éther. A l'analyse ils ont donné des nombres correspondant à la formule

$$C^6 H^6 O^2.$$

Action de la chaux caustique sur l'acétone. MM. Lœwig et Weidmann ont étudié les premiers les produits de décomposition de l'acétone sous l'influence des alcalis. D'après

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 228 (1854).

ces chimistes, le principal produit de la réaction est un corps oléagineux bouillant au-dessus de 200 degrés, renfermant $C^{12} H^{9} O$, et qu'ils ont désigné sous le nom d'huile de xylite. M. Vœlkel ayant annoncé que par l'action prolongée de la chaux caustique sur l'acétone il se forme une huile bouillant au-dessus de 200 degrés, on a d'abord étudié cette réaction.

De l'acétone a été abandonnée pendant plusieurs semaines au contact de la chaux vive. Au bout de ce temps, le liquide a été soumis à la distillation fractionnée : on a obtenu un produit passant de 100 à 250 degrés. Par plusieurs distillations fractionnées, on a isolé d'abord un produit bouillant à 129 degrés. Ce corps s'est montré identique avec l'oxyde de mésityle de M. Kane. Il constitue un liquide incolore limpide, doué d'une forte odeur de menthe poivrée et d'une saveur piquante. Il brûle avec une flamme éclairante. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 23 degrés est de 0,848; son point d'ébullition est situé à 131 degrés (toutes corrections faites). La composition de l'oxyde de mésityle est exprimée par la formule

$$C^{12} H^{10} O^{2}.$$

Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,673. La densité de vapeur théorique serait de 3,39 pour une condensation en 4 volumes. L'acide nitrique résinifie l'oxyde de mésityle. Le chlore forme avec lui des produits de substitution. Il ne se combine pas aux bisulfites alcalins, ce qui le distingue nettement de son isomère la dumasine.

En soumettant à la distillation fractionnée la portion bouillant au-dessus de 200 degrés du liquide formé par l'action de la chaux sur l'acétone, on a obtenu un produit oléagineux bouillant vers 220 degrés, et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{18} H^{14} O^{2}.$$

Ce corps, qui est peut-être identique avec la phorone de M. Liès-Bodart (1), est formé comme l'oxyde de mésityle par la déshydratation de l'acétone. Voici au surplus la série des produits que forme ce dernier corps lorsqu'il se déshydrate sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la chaux :

		Points d'ébullition.
Oxyde de mésityle.	$C^{12}H^{10}O^2 = 2$ Acét. — 2 HO	131° (Fittig).
Mésitylène.......	$C^{18}H^{12} = 3$ Acét. — 6 HO	155 à 160° (Hofmann)
Phorone?........	$C^{18}H^{14}O^2 = 3$ Acét. — 4 HO	210 à 220° (Fittig).
Naphte de xylite..	$C^{24}H^{22}O^6 = 4$ Acét. — 2 HO	110 à 120° (Vœlkel).
Huile de xylite....	$C^{24}H^{18}O^2 = 4$ Acét. — 6 HO	Au-dessus de 200 degrés (Lœwig et Weidmann).

Action du chlore sur l'acétone. De l'acétone parfaitement pure et anhydre a été soumise à l'action du chlore à la lumière diffuse. Ce gaz a été absorbé avec une telle énergie, qu'il a fallu refroidir le liquide au commencement de l'opération. On a fait passer le chlore tant qu'il a réagi à la température ordinaire, et l'on a obtenu un liquide oléagineux, jaune-verdâtre, qui a été lavé à l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. Tout a passé entre 110 et 175 degrés. En rectifiant on a obtenu un produit passant vers 120 degrés, et qui a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule

$$C^6 H^4 Cl^2 O^2.$$

C'est le chloral mésitique de M. Kane. Il constitue, à proprement parler, l'acétone bichlorée. Sa densité à 21 degrés est de 1,236. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,32. La densité de vapeur théorique est de 4,39 pour une condensation en 4 volumes.

L'acétone bichlorée est décomposée par les alcalis caustiques avec dégagement de chaleur et formation de chlorures,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 430.

et de substances brunes résineuses. Elle se combine aux bisulfites alcalins en formant des composés cristallins. Le sel de sodium constitue des paillettes nacrées renfermant $C^4H^3Cl^2NaS^2O^6 + 3\,aq$.

On n'a pas réussi à obtenir l'acétone quintichlorée $C^6HCl^5O^2$ qui doit se former, d'après M. Stædeler (1), par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur l'acétone. Lorsqu'on introduit de l'acétone par petites portions dans de l'acide nitrique fumant, fortement refroidi, il se manifeste une vive réaction. Si l'on ajoute de l'eau, il se précipite un corps oléagineux, jaune, explosible.

(1) *Loco citato.*

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Expériences magnétiques; par M. Arndtsen (1).

Le diamagnétomètre de M. Weber, qui a été décrit dans ces *Annales* à l'occasion des travaux de M. Tyndall et de M. Christie (tome XLIX et tome LII), a été appliqué par M. Arndtsen à l'étude des propriétés de quelques corps faiblement magnétiques.

M. Christie avait remarqué en se servant de cet appareil une anomalie singulière. Bien que tout y soit disposé de manière qu'aucune déviation du système astatique n'ait lieu lorsqu'un courant électrique traverse les deux bobines de l'appareil et qu'aucun corps magnétique ou diamagnétique n'est placé dans l'axe des bobines, cependant si l'on écarte le système astatique de sa position d'équilibre, on reconnaît que la durée de ses oscillations et par suite la grandeur de la force directrice dépendent de l'intensité du courant. M. Arndtsen a étudié avec soin la cause de cette anomalie et a reconnu qu'elle se trouvait dans l'inégalité des deux aiguilles du système astatique et dans un défaut de symétrie entre les parties inférieures et les parties supérieures des bobines.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CIV, page 587, septembre 1858.

M. Arndtsen a d'abord examiné comment varie l'aimantation d'une dissolution de sulfate de fer lorsqu'on fait varier la grandeur de la force magnétisante. Le tableau suivant contient le résultat de ses expériences. F y représente la force magnétisante *exprimée en unités absolues*, c'est-à-dire l'action de la bobine magnétisante sur l'unité de fluide magnétique placée au point milieu de son axe; *m* est le rapport du magnétisme développé au poids de sulfate contenu dans la dissolution *exprimé en milligrammes*, c'est-à-dire le magnétisme de l'unité de poids; R est le rapport de *m* à F.

F.	*m*.	R.
35,28	0,003238	0,0000918
195,84	0,013655	0,0000696
325,15	0,022721	0,0000698
448,83	0,023991	0,0000534
556,65	0,036433	0,0000654
601,14	0,039811	0,0000662

On voit que le magnétisme d'une dissolution de sulfate de fer peut être regardé comme proportionnel à la force magnétisante et que *cette proportionnalité se maintient entre des limites incomparablement plus étendues que dans le cas du fer doux*. La moyenne des valeurs de R du tableau précédent 0,0000693 est le magnétisme spécifique du sulfate de fer. C'est environ $\frac{1}{81000}$ du magnétisme spécifique du fer doux determiné par M. Weber.

Les expériences sur le perchlorure de fer conduisent à une conclusion exactement semblable : on a en effet obtenu les nombres suivants :

F.	m.	R.
202,71	0,017911	0,0000883
341,73	0,029764	0,0000871
466,51	0,038719	0,0000830
543,38	0,044947	0,0000827
678,26	0,056329	0,0000830

M. Arndtsen n'a pu obtenir aucun écart sensible de la loi de proportionnalité, même en faisant usage d'un tube dont la longueur égalait quarante fois le diamètre. La moyenne des valeurs de R 0,0000848 est le magnétisme spécifique du perchlorure de fer; c'est environ $\frac{1}{66000}$ de celui du fer doux.

L'aimantation du nickel est au contraire tout à fait analogue à celle du fer. La proportionnalité de l'aimantation et de la force magnétisante n'a lieu que pour des forces très-faibles, et l'existence d'un maximum d'aimantation qu'il est impossible de dépasser, quelle que soit la grandeur de la force magnétisante, est facile à mettre en évidence. Voici les résultats des expériences de M. Arndtsen sur ce métal (1) :

F.	m.
4,28	111,52
38,05	208,38
195,91	378,56
325,92	411,71
420,88	432,93
573,62	444,25

(1) Le nickel employé par M. Arndtsen avait été préparé par M. Wöhler, mais n'était pas parfaitement pur. Il contenait du cuivre, du cobalt, du fer et de l'arsenic.

Si l'on compare ces nombres à ceux qu'a trouvés M. Weber pour le fer doux, on obtient un résultat tout à fait remarquable. *Sous l'influence de faibles forces magnétisantes, le nickel s'aimante environ cinq fois et demie autant que le fer; sous l'influence de forces considérables, il s'aimante environ cinq fois moins.*

Enfin, M. Arndtsen a expérimenté sur les deux cyanoferrures de potassium. Il a trouvé le cyanoferrure rouge magnétique, et n'a pu obtenir aucun effet avec le cyanoferrure jaune. Il a conclu de là que le cyanoferrure jaune n'était pas diamagnétique. Mais comme cette expérience négative ne saurait contredire les expériences tout à fait positives et concordantes de M. Faraday et M. Plücker, il en résulte simplement que l'instrument employé par M. Arndtsen n'avait pas la sensibilité nécessaire pour manifester le très-faible diamagnétisme du cyanoferrure jaune (1).

Expériences sur la force élastique des vapeurs émises par les dissolutions de sels mélangés; par M. Wüllner (2).

Si l'on mélange la dissolution de deux sels qui n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre, il est naturel de penser que chacun des sels agira sur la vapeur émise par la dissolution comme si l'autre n'existait pas, et qu'en conséquence la diminution de tension de cette vapeur sera la somme des diminutions de tension que produirait indivi-

---

(1) Je n'ai eu moi-même aucune peine à constater le diamagnétisme du cyanoferrure jaune avec l'électro-aimant qui m'a servi dans toutes mes expériences sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. (V.)

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome CV, page 85, octobre 1858.

duellement chacun des sels dissous. M. Regnault a même indiqué ce caractère comme très-propre à faire reconnaître si deux sels ont ou n'ont pas d'action l'un sur l'autre.

Les expériences de M. Wüllner sont entièrement contraires à cette manière de voir. Si l'on dissout dans l'eau deux sels ayant même acide ou même base, tels par conséquent qu'on ne puisse concevoir aucune action chimique de l'un des sels sur l'autre, la diminution de tension de la vapeur émise par la dissolution n'est pas la somme des diminutions produites individuellement par les deux sels. Ainsi, en appelant f la tension maxima de la vapeur aqueuse à une température donnée, δ la diminution de cette tension qui s'observe si dans 100 parties d'eau on dissout 1 partie de sel, on a, d'après des expériences antérieures de M. Wüllner (1), pour le sel marin.

$$\delta = 0,00601 f,$$

et pour le sulfate de soude

$$\delta = 0,00236 f.$$

La somme de ces deux formules,

$$\delta = 0,00837 f,$$

devrait donc représenter la diminution produite par la dissolution simultanée de 1 partie de sel marin et de 1 partie de sulfate de soude dans 100 parties d'eau. L'expérience a donné

$$\delta = 0,00934 f - 0,0000013 f^2.$$

La diminution est d'ailleurs proportionnelle à la quantité du mélange des deux sels à parties égales que l'on fait dissoudre dans l'eau.

(1) Voyez le cahier de septembre 1858 de ces *Annales*.

On a de même pour le nitrate de potasse

$$\delta = 0,001965 f + 0,00000108 f^2,$$

et pour le nitrate de soude

$$\delta = 0,00315 f + 0,00000090 f^2.$$

La somme de ces deux expériences devrait encore donner la diminution de tension produite par la dissolution simultanée de poids égaux de ces deux sels, savoir :

$$\delta = 0,005115 f + 0,00000198 f^2.$$

L'expérience a donné

$$\delta = 0,005009 f + 0,00000291 f^2,$$

au-dessous de 73 degrés, et au-dessus de 73 degrés

$$\delta = 0,00576 f.$$

La différence est plus marquée encore si l'on considère des mélanges de sel qui peuvent agir chimiquement l'un sur l'autre. Ainsi on a pour une dissolution de sulfate de potasse

$$\delta = 0,00383 f - 0,0000019 f^2,$$

pour une dissolution de nitrate de soude

$$\delta = 0,00315 f + 0,000000907 f^2,$$

et pour une dissolution d'un mélange des deux sels à parties égales

$$\delta = 0,00570 f.$$

La somme des formules propres aux deux sels séparés aurait été

$$\delta = 0,00698 f + 0,00000993 f^2.$$

On a de même pour une dissolution d'un mélange de sel marin et de nitrate de potasse à poids égaux :

$$\delta = 0,00838 f.$$

La somme des formules propres aux dissolutions de ces deux sels aurait donné

$$\delta = 0,00797 f + 0,00000108 f^2.$$

Enfin pour une dissolution d'un mélange à parties égales de chlorure de potassium et de nitrate de soude, on a

$$\delta = 0,00715 f.$$

La somme des formules propres aux dissolutions des deux sels séparés aurait donné

$$\delta = 0,00705 f + 0,000001445 f^2.$$

M. Wüllner est arrivé aux mêmes conclusions en faisant dissoudre dans l'eau des sels mélangés en proportions inégales. Nous croyons inutile de rapporter les résultats numériques de ces expériences.

Note sur quelques faits relatifs à la formation et à la fusion de la glace ; par M. Mousson (1).

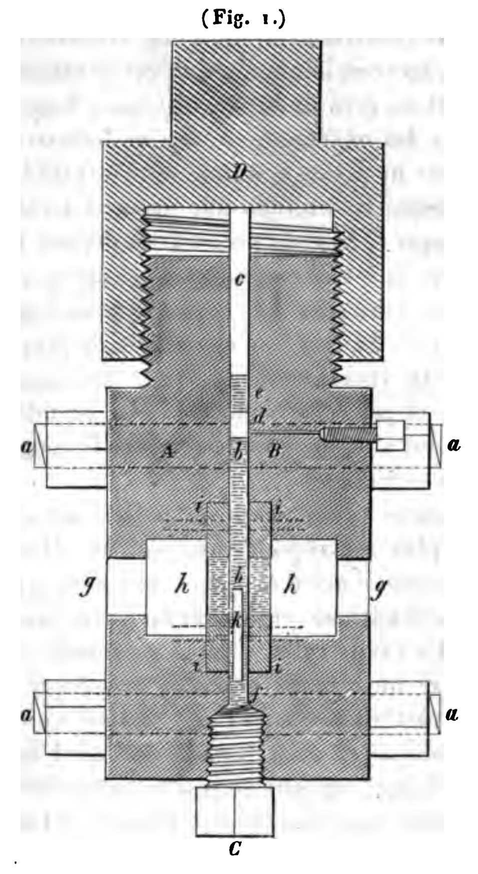
M. Mousson a exécuté quelques expériences qui étendent d'une manière remarquable les observations de M. Thomson sur l'abaissement du point de fusion de la glace dû à la pression. Sous l'influence d'une pression de 17 atmosphères, M. Thomson a vu le point de fusion de la glace s'abaisser d'un peu plus d'un dixième de degré. M. Mousson s'est proposé de pousser en quelque sorte le phénomène

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CV, page 161, novembre 1858.

ème et de rechercher s'il ne serait pas possible, par le la pression, de maintenir l'eau liquide à une tem- :e très-inférieure à zéro ou d'amener la fusion d'une le glace beaucoup plus froide que zéro.

: résoudre la première question, M. Mousson a fait ıire un gros prisme de fer, composé de deux moitiés réunies ensemble par de fortes vis *a*, *fig.* 1, et lais-

(Fig. 1.)



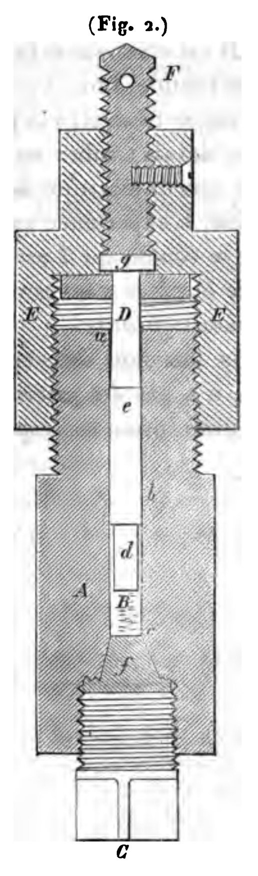
ıtre elles une cavité cylindrique *b*. La partie infé-

rieure de cette cavité était exactement fermée par l'extrémité conique d'une vis C. Au milieu de sa longueur se trouvaient deux ouvertures *g*, fermées par deux gros prismes de verre *h* qui permettaient de voir l'intérieur de la cavité. Enfin une petite ouverture latérale *d* faisait communiquer la partie supérieure de la cavité avec l'extérieur. Afin d'assurer l'exacte fermeture de toutes les parties de l'appareil, toutes les surfaces avaient été très-exactement travaillées et enduites de caoutchouc avant d'être réunies. Pour faire l'expérience, on remplissait d'eau la cavité cylindrique, on y introduisait un gros fil de cuivre *k* assez long pour être vu à travers les ouvertures *g*, et on fermait la partie supérieure par un piston *e*, exactement travaillé sur la cavité, et sur lequel on exerçait une pression à l'aide de l'écrou D. Lorsque la base du piston avait dépassé l'orifice *d*, l'eau commençait à être comprimée. Lorsqu'on jugeait que la compression avait été poussée assez loin, on exposait l'appareil à l'action du froid et on examinait jusqu'à quelle température la visibilité de l'index *k* témoignait de la transparence et par conséquent de l'état liquide de l'eau. M. Mousson est ainsi parvenu à retarder la congélation de l'eau jusqu'à — 5 degrés.

Les expériences sur la compression de la glace ont donné un résultat plus remarquable encore. M. Mousson s'est servi d'un prisme d'acier A, *fig.* 2, percé suivant son axe d'une cavité cylindrique, et portant un pas de vis à sa partie supérieure. La cavité cylindrique était fermée à sa partie inférieure par un cône en cuivre *f*, pressé par une forte vis C. A la partie supérieure, elle prenait une forme légèrement conique et était fermée par un long cône en cuivre *e*, sur lequel reposait un piston d'acier D qu'on pouvait presser avec une grande force à l'aide de l'écrou E; le mouvement de l'écrou s'obtenait à l'aide d'un levier de 60 centimètres de longueur fixé sur la vis F. Pour faire l'ex-

périence, on fermait l'appareil à la partie supérieure, on le

(Fig. 2.)



renversait, on y introduisait une tige en cuivre *d*, on le remplissait d'eau jusqu'en *c*, et on le soumettait à l'action du froid. L'eau étant entièrement congelée, on enlevait avec soin la petite quantité de glace qui dépassait le point *c*, on introduisait le cône *f* et on fermait tout l'appareil à l'aide de la vis E. On le redressait alors et on le portait dans un mélange réfrigérant à la température de — 18 de-

grés, et lorsqu'on avait lieu de penser qu'il en avait pris la température, on exerçait une compression aussi énergique que possible. Il est clair que si la glace était ramenée par la pression à l'état liquide, l'index *d* qui, d'après l'arrangement de l'expérience, se trouvait à la partie supérieure de la cavité cylindrique, devait tomber au fond de cette cavité et qu'il y resterait si une diminution de pression ramenait la congélation de l'eau. L'expérience ayant donné ce résultat, M. Mousson en a conclu qu'*il est possible d'abaisser le point de fusion de la glace au-dessous de* — 18 *degrés, à l'aide d'une pression suffisante.*

M. Mousson estime que dans son expérience la pression exercée sur la glace n'a pas été inférieure à 13000 atmosphères, et que la diminution correspondante du volume a été d'environ $\frac{13}{100}$.

THÉORIE MATHÉMATIQUE DES EFFETS DYNAMIQUES DE LA CHALEUR DONNÉE A UN GAZ PERMANENT (*);

PAR M. J. BOURGET,
Professeur de Mathématiques à la Faculté des Sciences de Clermont.

INTRODUCTION.

Jusqu'à présent on a traité la théorie de la puissance motrice du calorique en se fondant sur les principes suivants, posés à priori :

Il y a absurdité à admettre la possibilité de créer de toutes pièces de la force motrice, ou de la chaleur.

On ne peut pas faire passer de la chaleur d'un corps plus froid à un corps plus chaud.

Dans tous les cas où un travail mécanique est produit par la chaleur, il y a consommation d'une quantité de

(*) Travaux à consulter sur la question de l'équivalent mécanique de la chaleur :

Annales de Chimie et de Physique, tome XXXIV : Mémoire sur les effets calorifiques des courants magnéto-électriques, et sur l'équivalent mécanique de la chaleur, par Joule.

Annales de Chimie et de Physique, tome XXXV : Sur l'équivalent mécanique de la chaleur, par Joule. — Examen de la théorie de la puissance motrice de la chaleur de S. Carnot, par M. William Thompson. — Sur la puissance motrice de la chaleur, par Clausius.

Annales de Chimie et de Physique, tome LI : Mémoire sur les valeurs numériques des constantes qui entrent dans l'expression de la chaleur dégagée par les courants, par Quintus Icilius.

Bibliothèque universelle de Genève, tome XXXVI : Sur la force motrice de la chaleur et sur les lois qui en dérivent, par Clausius.

Journal de Mathématiques de M. Liouville, tome XVII : Deux Mémoires sur la théorie dynamique de la chaleur, par M. William Thompson.

Journal de Mathématiques, tome XVIII : Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur, par M. Reech.

Voir le Mémoire intitulé : Machine à air d'un nouveau système, déduit d'une comparaison raisonnée des systèmes de MM. Ericsson et Lemoine, par M. Reech.

chaleur proportionnelle au travail mécanique, et réciproquement cette quantité de chaleur peut être reproduite au moyen d'un travail mécanique égal au précédent. Etc.

J'aborde ici d'une autre manière le même sujet, en me bornant au cas particulier d'un gaz permanent, servant de véhicule à la chaleur. J'ai pensé que si les principes ci-dessus sont justes, s'il est vrai que le travail mécanique et la chaleur puissent être regardés comme choses homogènes pouvant se transformer l'une dans l'autre par équivalents, si, en un mot, le mouvement perpétuel est impossible pour les machines à air chaud, comme pour les autres, on doit le démontrer en partant des lois physiques connues, et des formules tirées de ces lois. Je n'ai pas été trompé dans mon espoir, et l'on verra ici l'équivalent mécanique de la chaleur découler naturellement des lois de Mariotte, Gay-Lussac, Dulong et Regnault.

Dans un autre travail en collaboration avec M. Burdin j'avais étudié les machines à air en me servant des formules de Poisson, qui lient entre elles les pressions, les densités et les températures d'une même masse gazeuse comprimée ou dilatée sans être chauffée ou refroidie directement. Plusieurs des conséquences consignées ici avaient découlé de ces formules. Toutefois ce n'est pas sans quelque scrupule que j'avais pris pour base les équations de l'illustre géomètre ; les raisonnements par lesquels il y arrive ne me paraissaient pas à l'abri de toute objection.

Je suis heureusement parvenu à lever cette difficulté, et j'ai trouvé une nouvelle démonstration très-simple des mêmes formules, qui met bien en évidence la seule hypothèse à faire pour y arriver.

Quoique restreinte aux gaz permanents, mon analyse me paraît donner un certain degré de probabilité à cette idée si féconde et si séduisante de l'homogénéité des agents naturels. N'est-ce pas, en effet, une chose digne d'attention que des lois et des formules trouvées sans aucune préoccu-

pation des principes nouveaux les contiennent implicitement ?

§ I. — Définitions et formules préliminaires.

1. *Représentation géométrique de l'état d'un gaz.*—Trois quantités déterminent complétement l'état d'un gaz permanent : sa force élastique p, son volume v, sa température t. Nous rapporterons sa pression évaluée en kilogrammes au mètre carré, son volume sera rapporté au mètre cube, et sa température mesurée en degrés centigrades. Pour fixer les idées, on pourra, dans les recherches qui vont suivre, supposer ce gaz renfermé dans un cylindre d'un mètre carré de section, au-dessous d'un piston mobile sans pesanteur, et toujours chargé d'un poids égal à sa force élastique.

Entre les trois variables p, v, t il y a une relation qui résulte des lois de Mariotte et de Gay-Lussac combinées; car en désignant par p_0, v_0, t_0, les valeurs de ces variables pour un autre état du gaz, on a

$$\frac{pv}{1+\alpha t}=\frac{p_0 v_0}{1+\alpha t_0},$$

d'où

$$pv=m(1+\alpha t), \tag{1}$$

m étant une constante et α le coefficient de dilatation sensiblement constant pour tous les gaz. Pour déterminer m, on fera $t=0^0$, on nommera H la pression normale de $0^m,76$ rapportée au mètre carré; de plus on supposera qu'on agisse sur 1 mètre cube du gaz pris à cette pression et à cette température, d'où l'on voit que

$$m=\mathrm{H}=10333^{\text{kil}},$$

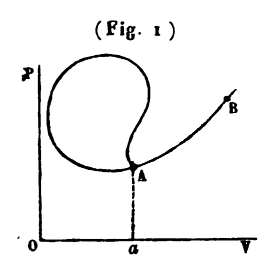
d'où l'on obtient

$$pv=\mathrm{H}(1+\alpha t). \tag{2}$$

C'est à cette forme que nous nous arrêterons pour les calculs qui vont suivre.

D'après l'équation (2) il suffit de connaître les deux quantités p et v pour connaître l'état d'un gaz; traçons donc deux axes rectangulaires, et convenons de porter les volumes comme abscisses, et les pressions comme ordonnées; il est clair que l'état du gaz sera représenté par un point tel que A; une succession d'états divers infiniment

(Fig. 1)



voisins constituera une courbe telle que AB. Si cette courbe rentre sur elle-même et revient au point de départ A, elle constitue un *circuit fermé*.

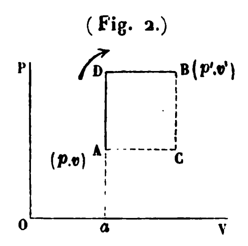
Si nous posons

$$(3) \qquad pv = H(1 + \alpha t) = \text{const.} = \theta,$$

nous obtenons une hyperbole ayant pour asymptotes les axes des coordonnées; un point quelconque de cette courbe représente un état du gaz pour lequel la température est constante.

2. *Dépense de chaleur dans le parcours d'un circuit fermé rectangulaire.* — Soit A (p, v) un état initial d'un

(Fig. 2.)



gaz; par des lignes parallèles aux axes traçons un circuit

fermé $\overline{\text{ADBCA}}$, faisons passer le gaz par les divers états qui correspondent à ce circuit parcouru dans le sens de la flèche, et cherchons le calorique dépensé.

1°. Quand le gaz passe de l'état A à l'état D, il y a échauffement à volume constant, la température t_1 est donnée par la formule

$$p'v = \text{H}(1 + \alpha t_1),$$

qui, combinée avec

$$pv = \text{H}(1 + \alpha t),$$

donne

$$(p' - p)v = \text{H}\alpha(t_1 - t);$$

la dépense de chaleur sera

$$q = \text{D}c'(t_1 - t),$$

en nommant D le poids d'un mètre cube d'air à zéro, et c' la chaleur spécifique à volume constant ; cette expression devient par substitution

$$(4) \qquad q = \frac{\text{D}}{\text{H}\alpha} c' v (p' - p).$$

2°. Quand le gaz passe de l'état D à l'état B, il est chauffé à pression constante, la température t' est donnée par la formule

$$p'v' = \text{H}(1 + \alpha t'),$$

qui, combinée avec

$$p'v = \text{H}(1 + \alpha t_1),$$

donne

$$p'(v' - v) = \text{H}\alpha(t' - t_1);$$

la dépense de chaleur sera

$$q_1 = \text{D}c(t' - t_1),$$

en nommant c la chaleur spécifique à pression constante.

Cette formule devient par substitution

$$(5)\qquad q_1 = \frac{D}{H\alpha} cp' (v' - v).$$

3°. Quand le gaz passe de l'état B à l'état C, il est refroidi sous volume constant, sa température t_2 est donnée par la formule

$$pv' = H(1 + \alpha t_2),$$

qui, combinée avec

$$p'v' = H(1 + \alpha t'),$$

donne

$$(p' - v)v' = H\alpha(t' - t_2).$$

La chaleur recueillie sera

$$q' = Dc'(t' t_2),$$

ou, après substitution,

$$(6)\qquad q' = \frac{D}{H\alpha} c' v' (p' - p).$$

4°. Enfin quand le gaz passe de l'état C à l'état primitif A, il se refroidit sous pression constante, sa température redevient t, donnée par la formule

$$pv = H(1 + \alpha t),$$

qui, combinée avec

$$pv' = H(1 + \alpha t_2),$$

donne

$$p(v' - v) = H\alpha(t_2 - t).$$

La chaleur recueillie sera

$$q'_1 = Dc(t_2 - t)$$

ou, après substitution,

$$(7)\qquad q'_1 = \frac{D}{H\alpha} cp(v' - v).$$

En résumé, la dépense de calorique sera

$$(8) \qquad Q = q + q_1 = \frac{D}{H\alpha}[c'v(p'-p) + cp'(v'-v)]$$

et la chaleur recueillie sera

$$(9) \qquad Q' = q' + q'_1 = \frac{D}{H\alpha}[c'v'(p'-p) + cp(v'-v)].$$

La dépense totale sera donc

$$(10) \qquad Q - Q' = \frac{D}{H\alpha}(c-c')(p'-p)(v'-v).$$

Cette quantité ne peut pas être nulle, nous arrivons donc à ce résultat remarquable :

En partant d'un état quelconque, un gaz ne peut y revenir après avoir suivi un circuit rectangulaire d'états successifs, sans qu'il y ait une quantité de chaleur anéantie, proportionnelle à la surface $(p'-p)(v'-v)$ *du circuit.*

3. Remarque I. — La loi précédente prouve que la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un gaz d'un état A à un autre état B ne dépend pas seulement de ces états extrêmes, mais encore des états intermédiaires. C'est, je crois, la première fois qu'on met en évidence cette vérité, en la faisant découler des lois admises de l'action de la chaleur sur les gaz. Je retrouve, en effet, dans un résumé du travail de Clausius, par mon ami M. Verdet (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXV, page 483), le passage suivant :

« Lorsqu'un gaz passe de la température t_0 et du volume v_0 à la température t et au volume v, on admet en général que la quantité de chaleur qu'il gagne ou qu'il perd ne dépend que des valeurs initiales et de valeurs finales de la température et du volume. Cela est impossible s'il y a équivalence entre le travail mécanique et la chaleur, etc. »

On voit par le calcul ci-dessus qu'il n'est pas besoin d'invoquer un principe nouveau pour prouver cette impossibilité.

4. Remarque II. — Nous aurions pu suivre le circuit en sens inverse; il y aurait eu *création* de chaleur, au lieu de *perte*, et la quantité de chaleur créée aurait encore été proportionnelle à l'axe du rectangle ACBD.

5. Remarque III. — Nos raisonnements supposent que

$$\alpha,\ c,\ c',$$

ne dépendent ni de la température ni de la pression. M. Regnault a vérifié que α et c sont sensiblement assujettis à cette loi. Quant à c', sa détermination est plus difficile; MM. Gay-Lussac et Welter ont déduit de leurs expériences que le rapport γ des deux chaleurs spécifiques est sensiblement indépendant de la température et de la pression pour l'air atmosphérique, il en résulterait que c' est à peu près invariable aussi (*).

6. Remarque IV. — Si l'on rapproche indéfiniment le point B du point A, la dépense de calorique tend vers zéro. En d'autres termes, pour passer d'un état A à un autre état B infiniment voisin, il faut dépenser la même quantité infiniment petite de chaleur, soit qu'on suive la route ACB, soit qu'on suive la route ADB. Les deux dépenses sont à un infiniment petit du second ordre près

$$(11) \qquad Q = \frac{D}{H\alpha}(c'vdp + cpdv).$$

Cette expression nous servira bientôt.

7. *Travail moteur du gaz dans le parcours du circuit rectangulaire.* — En supposant, comme nous l'avons dit,

(*) Toutefois nous ne pensons pas qu'on doive attacher beaucoup de confiance à ce résultat. Nous ne supposerons donc rien sur c', mais nous nous placerons dans des intervalles de pression et de température où on peut le regarder comme sensiblement constant, ainsi que α et c.

le gaz dans un cylindre d'un mètre carré de section, et sous un piston toujours équilibré, on voit que le travail moteur le long du chemin ADB est

$$\mathfrak{T} = p'(v' - v),$$

et le travail résistant le long du chemin BCA est

$$\mathfrak{T}' = p(v' - v); \tag{13}$$

donc le travail moteur du gaz le long du circuit fermé est

$$\mathfrak{T} - \mathfrak{T}' = (p' - p)(v' - v), \tag{14}$$

il est donc représenté par la suface du rectangle formé par ce circuit.

8. *Démonstration élémentaire du principe de l'équivalent.* — Si nous rapprochons l'équation (10) de l'équation (14), nous en tirons

$$Q - Q' = \frac{D(c' - c)}{H\alpha}(\mathfrak{T} - \mathfrak{T}'). \tag{15}$$

Le coefficient de la parenthèse est constant pour un même gaz le long de l'échelle des températures et des pressions employées; posons donc

$$E = \frac{H\alpha}{D(c - c')}, \tag{16}$$

il viendra

$$Q - Q' = \frac{1}{E}(\mathfrak{T} - \mathfrak{T}');$$

donc :

La chaleur anéantie est proportionnelle au travail moteur, et réciproquement; de telle sorte qu'à chaque calorie anéantie correspond un travail moteur produit égal à E^{km}.

Donc, sans nous inquiéter de savoir ce que c'est que la chaleur, nous pouvons néanmoins dire que : *Tout se passe comme si la chaleur se transformait en travail mécanique à raison de* E^{km} *par chaque calorie perdue.*

Ce nombre E peut être appelé l'équivalent mécanique de la chaleur, en prenant

$$H = 10\,333^{k}, \quad \alpha = 0{,}003665, \quad D = 1{,}293187,$$

$$c = 0{,}2377, \quad \gamma = \frac{c}{c'} = 1{,}41 \text{ (Masson)},$$

on trouve en nombre rond

$$E = 424^{km}.$$

9. Remarque I. — Ce nombre présente nécessairement quelque incertitude, puisque les physiciens ne sont pas encore d'accord sur la valeur de γ. Voilà pourquoi nous nous bornons à la partie entière.

10. Remarque II. — Si le circuit fermé eût été parcouru en sens inverse, le travail eût été résistant au lieu d'être moteur; d'ailleurs son expression n'aurait pas changé, et nous aurions formulé la conclusion suivante :

La chaleur engendrée est proportionnelle au travail résistant du gaz, à raison de E^{km} *par chaque calorie.*

Le premier énoncé comprend les deux cas si nous convenons une fois pour toutes :

1°. Qu'une chaleur perdue négative est une chaleur gagnée ou engendrée;

2°. Qu'une quantité de travail moteur négatif représente la même quantité de travail résistant.

11. Remarque III. — La démonstration que nous venons de donner de la transformation de la chaleur en travail mécanique dans un cas particulier peut être introduite dans les éléments de physique; elle fait d'ailleurs bien saisir la marche à suivre pour vérifier expérimentalement la justesse de toutes nos considérations. En effet, de deux choses l'une, ou bien

1°. Il y a un équivalent de la chaleur, et alors le nombre E est mathématiquement constant; donc pour tous les

gaz :

$$\frac{\alpha}{D(c-c')} = \text{const} = \frac{\alpha}{Dc\left(1-\frac{1}{\gamma}\right)},$$

et cette loi sera mathématique. D'ailleurs comme a est sensiblement le même pour tous, on doit avoir

$$D(c-c') = Dc\left(1-\frac{1}{\gamma}\right) = \text{const.}$$

Donc *pour les divers gaz, les différences des deux chaleurs spécifiques rapportées aux poids sont en raison inverse des densités*, ou bien en rapportant aux volumes les chaleurs spécifiques : *la différence des chaleurs spécifiques est la même pour tous les gaz*. D'ailleurs Dulong a formulé cette loi que des volumes égaux des divers gaz exigent la même quantité de chaleur pour s'élever d'un même nombre de degrés, c'est la loi de la chaleur spécifique des atomes; donc

$$Dc = \text{const.}$$

pour un certain nombre de gaz permanents ; donc pour tous ceux-là

$$\gamma = \text{const.}$$

Pour un même gaz, l'invariabilité absolue de E entraîne l'invariabilité de $c - c'$, par suite celle de c', puisque c est à peu près invariable, par suite de celle de γ (*) ;

Ou bien

2°. L'équivalent E n'existe pas, dans le sens de Clausius, Joule, Seguin, etc. Dans ce cas notre formule subsiste toujours pour un petit intervalle de l'échelle des pressions et des températures ; mais dans tout intervalle un peu éloigné,

(*) Tous ces résultats ont été trouvés par Clausius comme conséquences de l'hypothèse faite à priori de l'existence d'un équivalent mécanique de la chaleur.

le coefficient E est différent. Dans ce cas

$$E = \text{fonct.}(p, t)$$

et les conclusions précédentes ne subsistent plus. D'après cela on voit que si pour un même gaz on arrive à prouver que le rapport γ est constant, on aura fait une vérification importante au point de vue de l'existence de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Notre calcul montre bien que cette hypothèse de l'invariabilité de γ entraîne nécessairement à la conclusion de la transformation de la chaleur en travail mécanique. Voilà pourquoi des formules de Poisson, qui ne supposent que cela, on devait tirer cette conséquence. C'est ce que nous avons fait d'abord dans notre Mémoire sur les machines à air chaud.

§ II. — Démonstration nouvelle des formules de Poisson.

12. *Chaleur dépensée le long d'un arc de courbe quelconque.* — Soit M (p, v) un point quelconque d'un arc de courbe

$$p = \varphi(v); \tag{18}$$

pour passer de ce point au point infiniment voisin

$$p + dp, \quad v + dv,$$

il faut dépenser une quantité de chaleur infiniment petite que nous désignerons par dQ, et qui est donnée par la formule (11)

$$dQ = \frac{D}{H\alpha}(c' v\, dp + cp\, dv); \tag{19}$$

donc la dépense totale de chaleur pour passer de l'état

A (p, v) à l'état B $(p' v')$ le long d'un arc de courbe AB,

(Fig. 3.)

dont l'équation est connue, sera

$$(20) \qquad Q = \frac{D}{H\alpha} \int_v^{v} (c' v dp + c p dv).$$

Cette formule sera toujours vraie, lors même que l'expérience aura démontré que γ est variable. Considérons le cas où il ne l'est pas, alors

$$(21) \qquad Q = \frac{Dc'}{H\alpha} \int_v^{v'} (v dp + \gamma p dv)$$

et l'intégration est plus facile.

On peut partager l'intégrale en deux, et en appliquant l'intégration par parties à la première, on arrive sans peine à l'équation suivante qui nous sera utile :

$$(22) \qquad Q = \frac{Dc'}{H\alpha} \left[(\gamma - 1) \int_v^{v'} p dv + p' v' - p v \right].$$

L'une quelconque des formules (21) et (22) démontre que la chaleur perdue ou gagnée dans le passage de l'état A à l'état B dépend du chemin suivi AMB. C'est une généralisation des résultats de la première section, qui s'y trouvent contenus comme cas particuliers.

13. Remarque. — Si dans la formule (21)

$$Q = \frac{Dc'}{H\alpha} \int_v^{v'} (v dp + \gamma p dv)$$

ou

$$Q = \frac{Dc'}{H\alpha} \int_{v}^{v'} \left[v\varphi'(v) + \gamma p \right] dv$$

on change le signe de dv, Q change de signe, et devient négatif ; d'où l'on voit que si à partir d'un point on suit une branche de courbe de droite à gauche, il y a chaleur *créée*, au lieu d'y avoir chaleur *perdue*.

14. *Courbe de dépense nulle. — Formules de Poisson.* — Cherchons au moyen de la formule (21) quelle courbe on doit suivre pour que la dépense de chaleur soit nulle. Cette courbe doit être telle, que l'intégrale donne zéro; donc son élément doit lui-même être égal à zéro; donc

$$(23) \qquad v dp + \gamma dv . p = 0 :$$

telle est l'équation différentielle de l'arc à suivre. On en tire par une intégration facile

$$(24) \qquad p v^{\gamma} = \text{const.}$$

Cette courbe est, comme on voit, une sorte d'hyperbole, ayant les axes pour asymptotes.

Considérons deux états sur cette courbe, nous aurons pour chacun d'eux l'équation précédente, et, en divisant membre à membre, nous en conclurons

$$(25) \qquad \frac{p}{p'} = \left(\frac{v'}{v}\right)^{\gamma}.$$

Multiplions les deux membres de cette égalité par $\frac{v}{v'}$, nous en tirons cette autre équation

$$(26) \qquad \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} = \left(\frac{v'}{v}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Les formules (25) et (26) sont précisément les formules de Poisson (*Mécanique rationnelle*, 2ᵉ édition, tome II,

page 647). On voit bien qu'elles lient les volumes, les températures et les pressions d'une même masse gazeuse comprimée ou dilatée sans qu'on lui donne ou qu'on lui ôte directement de la chaleur. On voit de plus nettement qu'elles supposent uniquement l'invariabilité du rapport γ. La démonstration nouvelle que nous présentons ici évite l'intégration d'une équation aux dérivées partielles, et une série de considérations dont on peut contester l'exactitude.

15. REMARQUE. — Si l'on suit en sens inverse cette courbe, on passe par une série d'états nouveaux, sans recueillir de la chaleur. Cette courbe est donc la courbe de détente et la courbe de compression avec variation libre de température.

16. *Courbe de détente et de compression sans variation de température.* — Supposons que l'on suive la courbe des états donnés par l'équation

$$pv = \mathrm{H}(1 + \alpha t) = \text{const.},$$

c'est une hyperbole, dont tous les points correspondent à la même température. L'intégration de la formule (21) s'opère sans difficulté et l'on obtient

$$\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{D}(c - c')}{\mathrm{H}\alpha}\,\mathrm{H}(1 + t)\,1\,\frac{v'}{v}$$

ou encore

$$\mathrm{Q} = \frac{pv}{\mathrm{E}}\,1\,\frac{v'}{v}. \tag{27}$$

Les logarithmes sont pris dans le système népérien. On déduit de là la loi suivante :

Les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par la dilatation ou la compression d'un gaz, faites sans changement de température, varient en progression arithmétique, lorsque les volumes varient en progression géométrique.

De la formule (27) on déduit encore la loi suivante que Dulong a trouvée par l'expérience directe :

Des volumes égaux de tous les fluides élastiques pris à la même température et sous la même pression étant comprimés ou dilatés d'une même fraction de leur volume, dégagent ou absorbent la même quantité de chaleur.

La même formule montre encore que :

Des volumes égaux de tous les gaz, pris à la même température, étant comprimés ou dilatés d'une même fraction de leur volume, dégagent ou absorbent des quantités de chaleur proportionnelles à la pression.

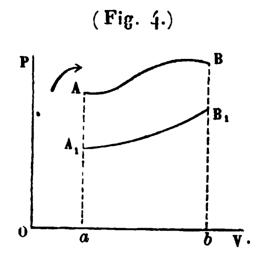
Toutes ces lois résultent de l'invariabilité du nombre E; comme on peut multiplier les expériences propres à les vérifier, on voit qu'elles fournissent un moyen d'arriver à prouver l'existence ou l'impossibilité d'un équivalent mécanique pour la chaleur.

§ III. — Théorie générale de la transformation de la chaleur en travail mécanique.

17. *Perte ou réaction de chaleur dans le parcours d'un circuit fermé quelconque.*

Considérons un circuit fermé quelconque compris entre deux ordonnées qui correspondent aux volumes v et v'. La

(Fig. 4.)



courbe AB a pour équation

$$p = \varphi(v).$$

La courbe $A_1 B_1$ a pour équation

$$p_1 = \psi(v).$$

Parcourons ce contour dans le sens indiqué par la flèche.

De A à B la chaleur *dépensée* sera, d'après la formule (22),

$$\frac{Dc'}{H\alpha}\left[(\gamma-1)\int_v^{v'} p\,dv + p'v' - pv\right].$$

De B à B_1, la chaleur *recueillie* sera, d'après la formule (6),

$$\frac{Dc'}{H\alpha}v'(p'-p'_1).$$

De B_1 à A_1 la chaleur *recueillie* sera égale à la chaleur que l'on dépenserait pour passer de A_1 à B_1, par suite à

$$\frac{Dc'}{H\alpha}\left[(\gamma-1)\int_v^{v'} p_1\,dv + p'_1 v' - p_1 v\right].$$

De A_1 à A la chaleur *dépensée* sera, d'après la formule (4),

$$\frac{Dc'}{H\alpha}v(p-p_1).$$

Donc la chaleur anéantie dans le parcours de ce circuit fermé sera

$$\frac{Dc'}{H\alpha}\left[(\gamma-1)\int_v^{v'} p\,dv + p'v' - pv\right]$$
$$+\frac{Dc'}{H\alpha}v(p-p_1) - \frac{Dc'}{H\alpha}v'(p'-p'_1)$$
$$-\frac{Dc'}{H\alpha}\left[(\gamma-1)\int_v^{v'} p_1\,dv + p'_1 v' - p_1 v\right],$$

ou, en réduisant,

$$\frac{Dc'(\gamma-1)}{H\alpha}\int_v^{v'}(p-p_1)\,dv.$$

Désignons par Π cette perte de chaleur, et observons que

$c'(\gamma - 1) = c - c'$, nous aurons

(28) $$\Pi = \frac{1}{E}\int_{v}^{v'} (p - p_1)\, dv.$$

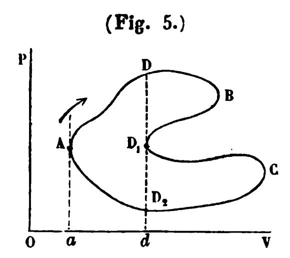
D'ailleurs l'intégrale n'est autre chose que l'aire ABB_1A_1, dont nous pouvons formuler la loi suivante :

Dans le parcours d'une série d'états formant un circuit fermé quelconque, il y a anéantissement ou création d'une quantité de chaleur proportionnelle à l'aire du circuit.

18. Remarque I. — Si le circuit avait été parcouru en sens contraire, il y aurait eu création de chaleur.

19. Remarque II. — Le théorème est encore vrai si le circuit rentre sur lui-même comme celui de la figure ci-

(Fig. 5.)



contre. En effet, en menant la ligne Dd, on partage le circuit en trois

$$\overline{ADD_2A},\quad \overline{DBD_1D},\quad \overline{D_1CD_2D_1}.$$

En parcourant le premier dans le sens indiqué par la flèche, il y a anéantissement d'une quantité de chaleur proportionnelle à l'aire du circuit, et la ligne $\overline{DD_1D_2}$ est parcourue de haut en bas. Le circuit DBD_1D donne lieu à une perte de chaleur proportionnelle à l'aire du circuit, et la ligne D_1D est parcourue de bas en haut. Enfin le circuit D_1CD_2 donne aussi lieu à une perte de chaleur proportionnelle à sa surface, et la ligne D_2D_1 est parcourue de bas en haut.

Comme la ligne auxiliaire DD_1D_2 a été parcourue dans deux sens différents, il est clair que dans la somme des quantités de chaleur anéanties elle disparaît, et l'ensemble du circuit donné paraît seul.

Donc le théorème énoncé précédemment est tout à fait général.

20. *Travail moteur ou résistant au gaz dans le parcours du circuit fermé.* — Le travail moteur développé par le gaz dans le parcours de l'arc AB est

$$\int_v^{v'} p\,dv.$$

Le travail résistant développé par le gaz dans le parcours de l'arc B_1A_1 est

$$\int_v^{v'} p_1\,dv.$$

Donc le travail moteur total est

$$\text{(29)} \qquad T = \int_v^{v'} (p - p_1)\,dv.$$

Le gaz n'effectue aucun travail le long des lignes AA_1, BB_1, car son volume reste invariable.

Si le circuit était parcouru en sens contraire, l'expression (29) représenterait un travail résistant.

Donc : *le travail moteur ou résistant développé par le gaz quand on le fait passer par une série d'états formant un circuit fermé, est représenté par la surface de ce circuit.*

Il est d'ailleurs facile de voir que la démonstration peut s'étendre facilement aux circuits les plus compliqués de forme, en sorte que la loi est générale.

21. *Transformation de la chaleur en travail mécanique et réciproquement.* — Des équations (28) et (29) rappro-

chées on tire

$$\Pi = \frac{T}{E} = \frac{D(c - c')}{H\alpha} T. \tag{30}$$

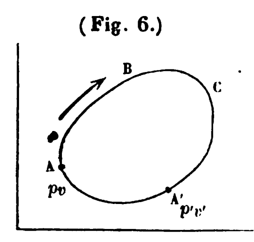
Donc :

Quand un gaz passe par une série d'états formant un circuit fermé, il y a anéantissement ou création d'une quantité de chaleur proportionnelle au travail moteur ou résistant développé par le gaz.

Donc les choses se passent dans la nature comme si le calorique et le travail mécanique étaient choses homogènes pouvant se transformer l'une dans l'autre par équivalents à raison de 424 kilogrammes par une calorie.

22. *Rendement d'une calorie dans le cas d'un circuit non fermé.* — Supposons toujours qu'on fasse passer l'air par une série d'états que comporte un circuit fermé ABCA'A,

(Fig. 6.)



mais qu'on néglige de recueillir la chaleur le long de l'arc A'A.

Le travail moteur total sera toujours l'aire du circuit, mais la chaleur perdue sera non-seulement

$$\Pi = \frac{T}{E},$$

mais encore la quantité

$$\varpi = \frac{D c'}{H\alpha}\left[(\gamma - 1)\int_{v}^{v'} p dv + p'v' - pv\right];$$

elle sera donc

$$\Pi + \varpi.$$

Comme le travail moteur développé est toujours T^{km}, le rendement d'une calorie est

$$\frac{T}{\Pi + \varpi} = \frac{E\Pi}{\Pi + \varpi}$$

ou encore

$$R = E\frac{\Pi}{\Pi + \varpi}.$$

Ce rendement n'est donc qu'une fraction du nombre E d'autant moindre, que la chaleur ϖ non recueillie est plus grande.

Ceci explique, comme on sait, certaines difficultés et certaines divergences entre ceux qui se sont occupés de l'équivalent mécanique de la chaleur. Si, au lieu d'envisager un circuit fermé et de calculer la chaleur anéantie Π, on se borne à un circuit non fermé, et au calcul de la chaleur dépensée $\Pi + \varpi$, il est clair que l'équivalent mécanique ne sera plus E, mais une fraction de E plus ou moins petite suivant la valeur de ϖ. En ce sens, on pourra dire qu'il n'y a pas, à proprement parler, d'équivalent mécanique de la chaleur, et que la dépense d'une calorie peut produire des effets divers. Toutefois cette conclusion n'est pas logique si le circuit considéré n'est pas fermé, car il y a confusion entre la chaleur *dépensée* et la chaleur *anéantie*.

C'est là l'erreur faite par M. Laboulaye dans son *Dictionnaire des Arts et Manufactures* (article Calorie), où l'on trouve 111^{km} pour l'équivalent E.

§ IV. — Théorie de l'encombrement des machines a air chaud.

23. *Question à résoudre.* — Dans ce qui va suivre, nous supposerons le circuit de l'air chaud fermé, c'est-à-dire la récurrence de la chaleur parfaite. C'est une condition impossible à réaliser complétement dans la pratique, mais que

l'on remplit à peu près en recourant comme MM. Ericson et Burdin, etc., aux toiles métalliques traversées par l'air à sa sortie et à son entrée.

L'encombrement d'une pareille machine opérant entre deux températures t et t' est d'autant plus grand, que l'on retire moins de travail d'un mètre cube d'air, ou que le circuit fermé a une moindre surface. Peut-on augmenter indéfiniment cette surface en laissant les températures extrêmes les mêmes? Y a-t-il, au contraire, un maximum qu'on ne peut pas dépasser? Telles sont les questions importantes que je me propose de traiter à l'aide des lois établies précédemment.

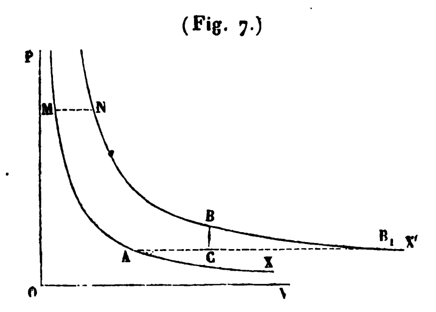
Dans toutes les machines à air, ce fluide est pris à la température t et à la pression p ordinaires, il est ensuite comprimé et chauffé de diverses manières, enfin la machine le rend à l'atmosphère lorsqu'il a repris la pression p. Il possède toujours une température supérieure à t, malgré son passage dans des toiles métalliques, nous supposerons néanmoins qu'il ait aussi repris la température t.

Traçons les deux hyperboles X, X'

$$pv = H(1 + \alpha t), \quad pv = H(1 + \alpha t),$$

qui correspondent aux températures extrêmes t et t'. L'état initial A est en un certain point de la courbe Y; l'état final

(Fig. 7.)



ou extrême B se trouve en un point de la courbe X'. On con-

çoit que ce dernier point puisse varier de position, puisque nous nous donnons seulement la température extrême t'. Choisissons pour un instant l'une des positions qu'il peut prendre.

24. *Cas théorique où l'encombrement est aussi faible qu'on veut.* — Imaginons qu'une machine suive le circuit fermé

$$\overline{\text{AMNBCA}},$$

cela revient à comprimer sous température constante, puis à chauffer sous pression constante jusqu'à t', puis à laisser le gaz se détendre jusqu'en B en chauffant toujours de manière à maintenir constante la température, puis à refroidir sous volume constant jusqu'à la pression atmosphérique, enfin à refroidir sous pression constante.

L'aire du circuit représente le travail moteur effectué par l'air. On voit immédiatement que le travail n'a pas de limite dans ces conditions, car en supposant que le point M s'éloigne indéfiniment sur la courbe dans le sens des P positifs, la surface AMNBCA augmente indéfiniment. D'un autre côté, on voit aussi que la compression préalable restant la même, le travail devient le plus grand possible lorsque B est en B_1 ; donc :

On peut imaginer une machine théorique telle, qu'opérant entre deux températures aussi peu distantes qu'on voudra, elle donne néanmoins par mètre cube d'air dépensé une quantité de travail mécanique aussi grande qu'on voudra.

Ce résultat me paraît devoir être signalé, car on croit généralement que les machines à air chaud, pour être peu encombrantes, doivent opérer entre des limites de températures fort étendues.

25. *Cas où la compression se fait avec échauffement.* — Il me paraît difficile d'imaginer une machine comprimant l'air sous une température constante, et surtout re-

cueillant le calorique dégagé par la compression. Admettons donc que, toutes choses égales d'ailleurs, la compression se fasse non pas le long de la courbe

$$pv = \text{const.},$$

mais le long de la courbe Y

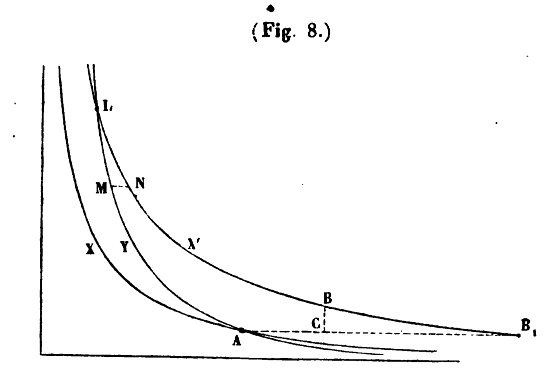
$$pv^{\gamma} = \text{const.}$$

Le circuit de la machine sera dans ce cas

AMNBCA.

On voit que l'aire du circuit sera maximum si le point M atteint le point I d'intersection de la courbe Y avec X′ et

(Fig. 8.)



si le point B se trouve en B_1; donc :

Si une machine opère entre deux températures t et t′, en comprimant préalablement l'air, et en le chauffant sous pression constante et pendant qu'il se détend, cette machine sera aussi puissante que possible si la compression arrive à donner à l'air la température extrême et si la détente sous température constante est portée jusqu'à ce que l'air ait repris la pression atmosphérique.

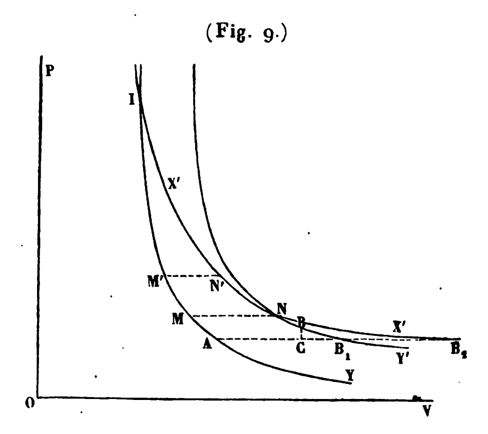
On pourrait facilement calculer ce travail maximum : je ne m'y arrêterai pas ; j'en ai d'ailleurs donné l'expres-

sion dans mon Mémoire spécial sur les machines à air chaud.

Il est encore bien difficile d'imaginer une machine dans laquelle l'air se détende sous température constante. Arrivons donc au circuit généralement adopté par les praticiens.

26. *Cas où la compression et la détente ont lieu sous températures variables.* — Soit toujours l'état initial A. Comprimons le gaz jusqu'à une certaine pression, nous arrivons en M. Chauffons ensuite sous pression constante jusqu'à ce que nous atteignions la température t' en N. Laissons maintenant se détendre librement le gaz, nous suivons la courbe Y', et nous arrivons en B. Refroidissons

(Fig. 9.)



sous volume constant jusqu'à ce que le gaz ait repris la pression atmosphérique, refroidissons enfin sous pression constante, nous revenons en A, et le circuit est fermé.

On aperçoit immédiatement que l'aire AMNBC est d'autant plus grande, que le point B est plus près de B_1; nous admettrons donc que la détente est poussée toujours jusqu'à la pression atmosphérique.

Après cela, observons que si la compression préalable varie, le point M change de place sur la courbe Y, par suite

le point N, sur la courbe X′ relative à la température t'. Or si M était en I, le point N y serait aussi, et la courbe Y′ coïnciderait avec Y, dont l'aire du circuit serait nulle : d'un autre côté, si le point M reste en A, le point N est en B_1, et la surface du circuit est encore nulle ; donc il existe une position M′ du point M qui donne au circuit des opérations la plus grande surface possible.

Le calcul du travail $AMNB_1$, et la méthode ordinaire des maxima appliquée à l'expression trouvée, conduisent à la détermination précise de ce point. Nous avons développé ce calcul dans le Mémoire sur les machines à air chaud (*).

27. Nous pourrions encore imaginer des circuits praticables différents, et l'examen seul des figures qui s'y rapporteraient conduirait aux conditions de minimum d'encombrement. Nous bornerons là cette étude : il nous suffit d'avoir mis en évidence toute la simplicité et toute la portée de notre méthode.

NOTE SUR LA ROTATION ÉLECTROMAGNÉTIQUE DES LIQUIDES DANS LES AIMANTS CREUX;

Par M. A. DE LA RIVE.

Dans un Mémoire sur la rotation électromagnétique des liquides, inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, mars 1859, M. Bertin, après avoir étudié l'action des bobines et celle des aimants pleins sur ce genre de mouvement, passe à l'examen de l'action d'un aimant creux. « L'action d'un aimant creux sur les courants liquides, dit-il, a déjà été citée par M. de la Rive dans son *Traité*

(*) Ces résultats ne sont peut-être pas nouveaux ; j'ignore quelles sont les lois formulées par M. Thompson dans les Mémoires qu'il a publiés sur les machines thermodynamiques et que je n'ai pas pu me procurer.

de l'Électricité, tome I, page 248. Suivant lui, un aimant creux produirait des rotations de sens contraire sur deux courants liquides de même sens placés à la même hauteur, l'un de l'intérieur de l'aimant, l'autre extérieurement. Or il est facile de s'assurer que c'est là une erreur, et que si cette loi est vraie pour les bobines, elle est fausse pour les aimaints. » Plus loin, M. Bertin ajoute qu'il s'est assuré expérimentalement que, lorsque la bobine est remplacée par un aimant creux, le courant liquide tourne dans le même sens, soit qu'il soit intérieur, soit qu'il soit extérieur, pourvu qu'il chemine également dans les deux cas ou du centre à la circonférence, ou de la circonférence au centre. Il a consaté ce résultat, soit avec un faisceau creux de cinquante barreaux aimantés, répartis sur une surface cylindrique de 7 centimètres de diamètre, soit avec un aimant creux en fonte de la même dimension.

Je regrette de n'être pas entré dans plus de détails sur ce genre d'action dans mon *Traité d'Électricité*, d'autant plus que j'aurais pu rapporter quelques expériences que j'avais publiées sur la rotation électromagnétique du mercure dans un Mémoire sur la *Distribution de l'électricité dynamique* qui avait paru en 1824 dans les *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, tome III, page 124. Mais je me suis contenté de renvoyer au Mémoire, ne trouvant pas convenable de m'étendre outre mesure sur un point aussi spécial, surtout lorsqu'il s'agit de mes propres travaux (1).

Cependant, comme il était possible que je me fusse

---

(1) M. Bertin me permettra à cette occasion de ne pas accepter la solidarité qu'il semble m'imposer (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLVII, page 523) au sujet de l'omission qu'il avait faite des expériences intéressantes de M. Ch. Wartmann sur la rotation électromagnétique des liquides, en m'accusant de ne les avoir pas citées dans mon *Traité d'Électricité*. J'applique aux recherches de M. Wartmann le même principe que j'ai appliqué aux miennes. Je n'ai jamais eu la prétention de faire dans

trompé, j'ai répété et varié les expériences que j'avais faites jadis, prêt à reconnaître mon erreur si j'en avais commis une; mais j'ai trouvé une complète confirmation de mes premières recherches, et je me suis assuré que réellement la rotation du mercure a lieu dans un aimant creux en sens contraire du sens dans lequel il a lieu en dehors, pourvu que le mercure soit *au même niveau* intérieurement et extérieurement, et que le courant rayonne du centre à la circonférence dans les deux surfaces de mercure ou converge de la circonférence vers le centre. Je n'ai trouvé à cette règle qu'une exception, que j'indique à la fin.

Je me bornerai à décrire les expériences, ne m'occupant pas pour le moment de la théorie qui, lorsqu'il s'agit des aimants creux, n'est pas, je crois, aussi simple que semble le présumer M. Bertin.

Je me suis d'abord assuré que le mercure, placé dans un tube de fer entouré d'une hélice traversée par un fort courant électrique, éprouve la même rotation électromagnétique que lorsqu'on remplace le tube de fer doux par un tube de cuivre; suivant M. Bertin, il devrait dans le premier cas tourner en sens contraire de celui dans lequel il tourne dans le second, car dans ce dernier cas c'est l'action seule de l'hélice qui détermine la rotation, tandis que dans le premier c'est l'action du fer doux aimanté et non celle de l'hélice, ainsi qu'il est facile de le démontrer. Toutefois, pour montrer d'une manière évidente que l'hélice n'entre pour rien dans la production du phénomène, j'ai opéré d'une autre manière. J'ai placé sur l'un des pôles d'un élec-

---

mon Traité une énumération complète de tous les travaux relatifs à l'électricité; ce n'est pas trois, pas même dix volumes, qui auraient suffi, si je m'étais astreint à une semblable obligation. D'ailleurs les expériences de M. Wartmann avaient été publiées dans plusieurs journaux scientifiques, et notamment dans les *Annales de Chimie et de Physique* (nouvelle série, tome XIX). Elles n'avaient donc pas besoin pour être connues d'être mentionnées dans mon Traité.

tro-aimant un tube creux en fer doux fermé par le bas au moyen d'un tampon de bois fortement cimenté, et je l'ai rempli de mercure jusqu'au haut; en faisant passer un courant du centre de la surface du mercure à sa circonférence, ou de la circonférence au centre, j'ai vu immédiatement le mercure prendre un mouvement de rotation contraire à celui qu'il avait pris autour du pôle magnétique semblable d'un aimant plein. J'ai varié cette expérience en prenant des tubes de fer doux de différents diamètres et de différentes longueurs; elle m'a donné toujours le même résultat. J'ai même employé, pour me rapprocher des conditions expérimentales de M. Bertin, un cylindre creux de fonte de fer de 7 centimètres de diamètre intérieur et de 30 de hauteur, et j'ai obtenu le même effet. Peu importe dans ces expériences que le tampon en bois qui ferme le cylindre par en bas se prolonge jusqu'au haut de manière à ne laisser place que pour une petite couche de mercure, ou qu'il soit assez court pour que le mercure remplisse le cylindre presque jusqu'en bas; la rotation est toujours la même.

Pour montrer en même temps la rotation intérieure et l'extérieure, j'entoure le tube de fer doux d'un tube en verre concentrique d'un diamètre à peu près double, mais qui ne se prolonge pas jusqu'en bas, de manière à toujours permettre au tube de fer doux de reposer par sa base sur le pôle de l'électro-aimant. On remplit de mercure les deux espaces de manière que le niveau soit le même intérieurement et extérieurement, et en faisant passer le courant du centre du mercure intérieur à la circonférence extérieure de la surface annulaire de mercure, on voit la rotation s'opérer très-nettement et en sens contraire en dedans et en dehors, le sens absolu des deux rotations dépendant de celui du courant et de la nature du pôle magnétique. Si l'on abaisse le niveau du mercure dans l'intérieur du tube de fer, on voit bien la rotation s'arrêter et même changer de sens à mesure que le niveau s'abaisse; mais je me suis assuré

que cet effet tient à l'action directe du pôle de l'électro-aimant sur lequel repose le tube, action qui tend à faire tourner le mercure en sens contraire du sens dans lequel il tourne dans l'intérieur du tube de fer doux aimanté. Il suffit pour s'en convaincre de remplacer ce tube de fer doux par un tube de cuivre ou de verre. Du reste, la rotation du mercure extérieur au tube de fer doux aimanté a toujours lieu dans le même sens dans lequel a lieu cette même rotation autour du pôle de l'électro-aimant. Un fait assez remarquable, c'est que si l'on met assez de mercure pour recouvrir en entier le haut du tube de fer doux de manière que les deux surfaces liquides n'en forment plus qu'une, la rotation de toute la masse a lieu dans le même sens dans lequel elle s'opérait auparavant dans l'intérieur.

Dans toutes les expériences faites avec le tube de fer doux placé sur le pôle d'un électro-aimant, on ne peut avoir que l'action d'un seul pôle magnétique. Cette circonstance pouvant influer sur les résultats de l'expérience, je me suis encore servi d'un aimant creux en acier trempé, long de 10 centimètres et ayant un diamètre extérieur de 7 millimètres et un intérieur de 5, ce qui fait que son épaisseur n'est que de 1 millimètre. Il est facile de l'assujettir verticalement au moyen d'un liége qu'il traverse à frottement juste, dans l'intérieur d'une éprouvette en verre de 3 à 4 centimètres de diamètre. Puis on met du mercure dans l'éprouvette jusqu'à ce que le niveau du liquide, qui est nécessairement le même au dedans et au dehors du tube, en atteigne à peu près le sommet; en faisant passer le courant comme précédemment, on voit la rotation du mercure s'opérer en sens contraire extérieurement et intérieurement. Si, au lieu d'avoir une grande masse de mercure, on se borne à en avoir intérieurement une simple goutte qu'on peut facilement, au moyen d'un piston, placer à différentes hauteurs dans l'intérieur du tube, on voit en descendant le piston la rotation s'arrêter à 2 ou 3 millimètres au-dessus du haut du tube,

puis changer de sens quand on descend le piston encore plus bas, tandis qu'extérieurement la rotation a toujours lieu dans le même sens quand on fait descendre, à partir du haut du tube aimanté, la goutte annulaire de mercure qui l'entoure; de sorte qu'il est vrai de dire que dans ce cas, et dans ce cas seulement, la rotation de la goutte de mercure aurait lieu en dedans et en dehors dans le même sens; mais dès que les deux gouttes sont replacées près du sommet de l'aimant creux, la rotation a lieu en sens contraire au dedans et au dehors, le niveau des deux surfaces liquides étant toujours le même. Il faut avoir soin que dans toutes ces expériences le mercure et les surfaces en contact avec lui soient bien propres, pour que le mouvement ne soit pas gêné; il est bon, pour le rendre bien visible, de jeter un peu de lycopode sur le mercure.

Je n'examinerai point pour le moment la question théorique, qui est au fond celle des aimants creux, question assez complexe, comme je l'ai déjà dit, qui mérite d'être étudiée. Tout ce que j'ai voulu faire dans cette Note, c'est de montrer que l'assertion que j'avais annoncée dans mon *Traité* est exacte et que, sans contester le moins du monde la valeur des recherches de M. Bertin, en ce qui concerne les hélices et les aimants pleins, je crois qu'il devra soumettre à un nouvel examen la partie de son travail relative aux aimants creux.

DETERMINATION DE QUELQUES PRINCIPES IMMEDIATS A L'AIDE DU PERMANGANATE DE POTASSE;

PAR M. EMILE MONIER.

La détermination des matières organiques oxydables ne peut se faire avec exactitude, sans ajouter quelques modifications au procédé de M. Marguerite. Pour obtenir des résultats ayant une certaine valeur, il faut toujours opérer dans les mêmes conditions, sur des liqueurs également étendues, et acidulées de la même manière; l'exemple suivant fera comprendre la marche à suivre dans ces sortes d'essais.

Détermination du tanin des matières organiques. — Dans un petit ballon de 100 centimètres cubes, on verse 5 grammes de l'écorce pulvérisée et tamisée, on y ajoute 50 centimètres cubes environ d'eau distillée, et l'on fait bouillir vingt minutes, en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore, puis enfin on achève de remplir le ballon; tout le tanin de la poudre se trouve censé dessous dans un volume de 100 centimètres cubes. — On filtre, et à l'aide d'une pipette jaugée on prend 10 centimètres cubes de la liqueur filtrée, que l'on verse dans un vase d'un demi-litre environ, on y ajoute 250 centimètres cubes d'eau distillée, puis on acidule par 2 centimètres cubes d'acide sulfurique. — On verse également dans un vase pareil au premier 10 centimètres d'une liqueur titrée de tanin, renfermant 1 pour 100 de cet acide desséché à 120 degrés, et on prépare ce second vase comme le premier. — Cela posé, on verse à l'aide de deux burettes graduées le caméléon goutte à goutte dans les deux vases, de manière à obtenir une teinte rosée très-légère de même intensité et également persistante, on arrête alors l'opération; les volumes versés sont ainsi proportionnels au tanin.

Le tanin par ces méthodes, que j'appellerai *méthodes comparatives,* peut s'obtenir à 2 ou 3 centièmes près en poids. Voici maintenant les résultats que j'ai obtenus par ce procédé.

Essai de la noix de galle (1).

Tanin.	1re expérience........	55,0	pour 100.
	2e expérience........	55,9	»
	3e expérience........	55,7	»

Pour l'écorce de chêne, on trouva les résultats suivants :

Tanin.	1re expérience......	5,9	pour 100.
	2e expérience......	5,5	»

Pour le thé, quelques essais furent faits comparativement sur le thé vert et le thé noir ; voici quelques-uns des résultats obtenus :

Tanin.	Thé noir.	1re expérience.....	9,5	pour 100;
	Thé vert.	2e expérience.....	13,9	»

enfin, pour les feuilles de noyer, on a trouvé 6,3 de tanin. — Les acides gallique et pyrogallique, en dissolution dans une liqueur, se doseront également par les méthodes comparatives : on peut les déterminer avec une très-grande approximation, lorsqu'ils ne sont pas mélangés avec d'autres principes oxydables. Ces acides font effervescence avec le permanganate de potasse, il se dégage un volume considérable d'acide carbonique avec des vapeurs d'acétone ; l'oxydation de l'acide gallique se fait à un haut degré : ainsi 1 gramme de ce produit absorbe en moyenne 0,772 d'oxygène. Ce résultat est sensiblement représenté par l'équation suivante :

$$4\,(C^7HO^3 + 3\,HO) + O^3 = C^6H^6O^2 + 16\,HO + 22\,CO^2.$$

(1) Deux grammes de noix de galle pulvérisée suffisent pour cet essai.

L'oxydation de l'acide pyrogallique se fait à un degré encore plus élevé; ainsi 1 gramme de ce produit absorbe 1,23 d'oxygène. Ce résultat se représente très-exactement par l'équation

$$7\,(C^6H^6O^2) + O^{68} = C^6H^6O^2 + 36\,CO^2 + 16\,HO.$$

D'après ces formules, 1 gramme de cet acide absorberait 1,24 d'oxygène, au lieu de 1,23 trouvé directement. Ces proportions d'oxygène ont été déterminées, en titrant le caméléon par l'acide oxalique cristallisé, puis déterminant les volumes décolorés par 1 gramme de ces matières.

Emétique. — Ce produit peut être dosé avec une très-grande exactitude par la méthode déjà décrite. On se servira à cet effet d'une liqueur titrée, renfermant 20 grammes d'émétique cristallisé par litre d'eau, on opérera sur 50 centimètres cubes de cette liqueur étendue d'un demi-litre d'eau, puis on suivra la méthode comparative.

L'émétique est surtout falsifié par le sulfate de potasse, de soude, le chlorure de calcium; pour reconnaître ces fraudes, on dosera directement l'émétique par ce procédé, qui n'exige d'ailleurs que quelques minutes.

L'oxydation de l'émétique ne se fait pas à un haut degré: ainsi 1 gramme de ce produit absorbe 0,074 d'oxygène; l'émétique décompose donc 10 fois moins de caméléon que l'acide gallique. L'oxydation de l'émétique se fait très-régulièrement.

Dans les liqueurs acides, le degré d'oxydation de l'émétique est loin d'être constant : plus les liqueurs sont acides, plus l'oxydation se fait à un haut degré. Dans les liqueurs renfermant environ 1 centième d'acide sulfurique, nous avons trouvé que 100 parties d'émétique absorbent 7,3 d'oxygène, cet oxygène étant pris au permanganate de potasse. Dans les liqueurs neutres, le degré d'oxydation est tout à fait constant et peut être déterminé avec une grande précision : 100 parties d'émétique absorbent, dans ces con-

ditions, 6,3 d'oxygène, quelle que soit d'ailleurs la durée de l'opération. Enfin dans les liqueurs à peine acidulées, par $\frac{1}{1000}$ d'acide sulfurique, nous trouvâmes le même résultat 6,3. Si les liqueurs étaient bouillantes et bien acidulées, on aurait de l'acide carbonique et production d'acétone d'une odeur très-agréable.

D'après ce qui précède, on devra faire le dosage de l'émétique dans les liqueurs les moins acidulées ; ainsi dans mes nouvelles expériences la détermination de cette substance a toujours été faite sur 1 décigramme de matière, dissoute dans 200 centigrammes d'eau acidulée par $\frac{1}{1000}$ d'acide sulfurique.

Il est peu de matières organiques dont le dosage puisse être fait avec autant de précision.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR L'HUILE ESSENTIELLE DE VALÉRIANE ;

Par M. PIERLOT.

Pharmacien à Paris.

Dans une première Note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, j'ai démontré la préexistence de l'acide valérianique dans la racine fraîche de valériane, ainsi que l'inanité des moyens conseillés pour provoquer sa formation dans l'huile extraite de cette plante. Je me propose aujourd'hui d'étudier cette essence, de rechercher quels sont les principes qu'elle renferme, et d'établir, d'après de nouvelles expériences, qu'aucun d'eux n'est susceptible d'être transformé en acide valérianique.

L'essence de valériane a été l'objet des recherches de quelques chimistes, parmi lesquels nous citerons Grote, qui y découvrit l'acide valérianique; Ettling et Kraus, qui lui

attribuèrent la composition de l'essence de térébenthine. MM. Gerhardt et Cahours (*Mémoire sur les huiles essentielles*) y ont reconnu la présence d'une huile oxygénée et d'un hydrogène carboné. Enfin, dans le tome VII des *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, 1843, Gerhardt a publié sur la matière un article important dont les conclusions ont été généralement adoptées et sont reproduites dans les Traités de Chimie les plus récents. Ce travail remarquable, à côté de faits bien observés, renferme des erreurs capitales que je signalerai.

De même que l'acide, on a nié la préexistence de l'huile de valériane dans la plante. Pour les partisans de cette opinion, elle se formerait secondairement à l'instar de l'essence d'amandes amères. Les uns, opérant à l'air libre, n'ont pu évidemment obtenir le principe volatil. De son côté, M. Bouchardat (*Manuel de mat. médicale*), ayant distillé la teinture de racine sèche de valériane, n'y a trouvé ni essence, ni acide. La racine épuisée par l'alcool, reprise par l'eau et distillée de nouveau, n'en a pas fourni davantage. Le savant professeur en a conclu que ces principes n'ayant point passé avec l'alcool qui les dissout, et ne se retrouvant pas dans l'eau, n'existent pas dans la plante.

On voit d'abord le défaut de cette expérience. L'alcool, s'évaporant entièrement à 78 degrés, tandis que l'acide en dissolution exige 110 degrés et l'essence 120 degrés, passe bien avant ces deux derniers restés dans le résidu alcoolique où il fallait les chercher.

L'huile de valériane préexiste, comme on peut s'en convaincre par les expériences suivantes :

Si on écrase tout simplement sur du papier joseph une fibre radicale de valériane, on produit une tache huileuse persistante.

La distillation de la racine fraîche de valériane avec de l'eau donne une huile qui varie de couleur selon l'espèce de plante employée. Verte lorsqu'elle provient de la valériane

sylvestre, elle est jaune quand la racine a été récoltée dans les marais. Quelle que soit son origine, ses caractères ne diffèrent pas d'ailleurs sensiblement. Elle est très-fluide, exhale une odeur forte et pénétrante qui rappelle celle de la racine, mais moins suave; sa saveur est désagréable, un peu âcre; sa pesanteur spécifique à 10 degrés égale 0,936. *Elle rougit fortement le papier réactif.* L'exposition à l'air lui enlève la plus grande quantité de son hydrogène carboné et une certaine quantité de l'acide valérianique et de l'eau qu'elle contenait. En même temps l'huile oxygénée s'épaissit et se transforme en une résine verte.

L'essence de valériane bout à 200 degrés. Une température de — 40 degrés ne la congèle pas; mais il se forme vers — 15 degrés des flocons blancs qui viennent surnager la surface, et qui, recueillis, se réduisent aussitôt en un liquide oléagineux, rougissant fortement la teinture de tournesol, et ayant l'odeur de l'acide valérianique qui les constitue.

L'essence de valériane ne forme pas de combinaison avec la potasse ni avec la soude caustique.

L'acide nitrique froid la colore en bleu : si on chauffe alors légèrement, en même temps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, l'huile se transforme en une résine bleue plus lourde que l'eau, soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool et la potasse caustique, propriétés que cette résine partage avec celle que l'on obtient par la distillation de l'essence et celle qu'on retire de la racine sèche.

Soumise à une simple distillation, l'huile de valériane récente donne, de 120 à 200 degrés, un liquide jaune huileux, limpide, transparent, qui n'est que de l'huile altérée par cette opération. Ce produit contient presque tout l'acide de l'huile; sa couleur devient plus foncée avec le temps. C'est le même qui est le point de départ de l'opération de Gerhardt pour obtenir par la potasse son bornéène.

Cette première fraction enlevée, si on poursuit l'opération, on obtient, de 200 à 300 degrés, une huile limpide, transparente, de couleur vert-bouteille, sensiblement acide. L'exposition à l'air, de même que des distillations successives, la transforme en une résine verte, et l'acide nitrique, au contraire, en une résine bleue.

Si, après avoir recueilli cette seconde fraction, on continue à chauffer, il passe, de 300 à 430 degrés, une substance huileuse épaisse, opaque, de couleur verdâtre, contenant des traces d'acide, et qui se transforme complétement en résine de valériane sous l'influence de l'acide nitrique.

Ces deux derniers produits vert et bleu, mêlés et distillés ensemble, donnent, de 200 à 280 degrés, un corps huileux, très-fluide, transparent, légèrement verdâtre, ayant l'odeur du foin ou du camphre des Labiées, et qui constitue le *valérol* de Gerhardt. Il renferme encore un peu d'acide ; la redistillation le rend incolore, et lui donne une odeur de foin plus suave et plus douce. C'est là ce que Gerhardt appelle *valérol neutre rectifié.* Il importe de remarquer qu'on ne peut le rectifier réellement que sur une base énergique qui lui enlève l'acide qu'il contient toujours. Dans ce cas seulement, on obtient un produit neutre, qu'aucune influence ne peut transformer en acide valérianique.

Pendant cette dernière opération, de 200 à 280 degrés, il s'attache constamment aux parois de l'allonge une matière cristalline, volatile, à odeur camphrée. C'est le *stéaroptène de valériane,* sur lequel nous reviendrons tout à l'heure.

Tels sont les différents corps que donne l'huile sous l'influence de la simple chaleur. On voit que l'acide valérianique y figure toujours et qu'on le retrouve jusque dans les derniers produits de décomposition.

Si maintenant on distille aussitôt préparée l'essence de valériane sur la potasse fondante, dans une cornue tubulée munie de son thermomètre, il passe, en chauffant

peu à peu jusqu'à 200 degrés, une huile presque incolore dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine. A cette température la distillation s'arrête spontanément; il se dégage un peu de vapeur d'eau; l'huile oxygénée retenue par la potasse se concrète et prend une odeur de camphre. Le résultat de cette première distillation constitue l'hydrogène carboné ($C^{20}H^{16}$) contenu dans l'essence. Dans cette opération, que j'ai très-souvent répétée, je n'ai jamais observé la matière cristalline que Gerhardt a quelquefois rencontrée; en effet, ce n'est qu'au-dessus de 210 degrés et aux dépens de l'huile oxygénée qu'elle se produit, comme nous le verrons plus loin. C'est donc à tort que l'éminent chimiste donna le nom de bornéène au principe hydrocarboné, je préfère le nom de *valérène* qui offre du moins l'avantage de ne rien préjuger. Lorsqu'il est pur, celui-ci bout à 160 degrés, s'évapore et disparaît sans laisser de résidu.

L'acide valérianique, contenu primitivement dans l'essence, s'est combiné à la potasse; mais l'huile oxygénée n'en a nullement produit, comme le veut Gerhardt.

Si, après avoir changé de récipient, on continue à chauffer, l'huile qui s'était solidifiée sur la potasse se liquéfie peu à peu, et, commençant à distiller à 210 degrés, entre immédiatement en ébullition. A 280 degrés, la distillation s'arrête de nouveau, et l'on recueille alors une huile un peu épaisse, légèrement colorée, neutre, et contenant abondamment une matière camphrée solide qui lui donne une forte odeur de foin. Cette huile oxygénée est le *valérol.*

L'exposition à l'air l'épaissit et le résinifie, mais n'y développe aucun acide, contrairement à l'assertion de Gerhardt. Il en est de même des autres corps oxydants, tels que le bichromate de potasse et le bioxyde de manganèse dont l'influence n'amène aucune réaction sur le papier de tournesol.

Le valérol absorbe beaucoup de gaz ammoniac sans

produire de sel, preuve nouvelle qu'il ne contient pas d'acide.

De 210 à 430 degrés et au delà, le valérol bout sans s'arrêter; il n'a donc pas de point fixe d'ébullition.

Le stéaroptène de valériane ($C^{24}H^{20}O^{2}$), matière cristalline camphrée que nous avons trouvée dans le valérol, s'est attaché en plus grande abondance dans le col de la cornue. En même temps, il s'est dégagé une petite quantité d'eau provenant probablement de la portion du valérol qui s'est résinifiée. Il reste, en effet, dans la cornue une résine verte ($C^{28}H^{20}O$) et du valérianate de potasse. Je n'ai jamais pu retrouver ce sel dans le résidu de la distillation du valérol rectifié sur la potasse. Aucun agent oxydant n'a, dans ce cas, le pouvoir d'y produire autre chose que les éléments que nous venons d'indiquer, c'est-à-dire du stéaroptène de valériane, de la résine et de l'eau.

MM. Gerhardt et Cahours ont donc commis une erreur lorsqu'ils ont avancé que le valérol se transformait en acide valérianique.

Le travail qui précède peut être considéré comme l'analyse exacte de l'essence de valériane. Cent parties contiennent :

Valérène			25
Acide valérianique			5
Valérol.	Stéaroptène de valériane	18	70
	Résine	47	
	Eau	5	
			100

Conclusions.

Des faits qui précèdent je crois pouvoir conclure que :

1°. L'huile essentielle de valériane préexiste dans la racine fraîche de valériane;

2°. Récente ou vieille, elle contient toujours 5 centièmes environ d'acide valérianique;

3°. Rectifiée sur la potasse caustique, elle est parfaitement neutre sans qu'aucun agent puisse y engendrer de nouveau un acide quelconque;

4°. Elle renferme deux huiles : l'une hydrocarbonée, ou valérène ($C^{20}H^{16}$), qui est neutre, et se volatilise entièrement sans laisser de résidu; l'autre oxygénée, ou valérol ($C^{24}H^{20}O^{2}$), neutre, se résinifiant à l'air et sous l'influence de l'acide azotique, et se décomposant en plusieurs corps;

5°. Le valérol est constitué par le stéaroptène de valériane, de la résine et de l'eau;

6°. Le valérol ne peut être acidifié par aucun procédé.

NOTE SUR LA PRODUCTION DES ÉTHERS SULFOCYANHYDRIQUES;

Par M. SCHLAGDENHAUFFEN.

On sait qu'on peut obtenir le sulfocyanure d'éthyle en faisant arriver un courant de chlorure d'éthyle dans une dissolution alcoolique chaude de sulfocyanure de potassium. La décomposition ne s'effectue pas vite et exige l'action des rayons solaires. En partant de ce fait, on pouvait prévoir qu'en employant l'iodure d'éthyle en place du chlorure on devait arriver au même résultat. C'est en effet ce que confirme l'expérience. La décomposition n'a lieu ni à la température ordinaire ni à la température d'ébullition de l'éther iodhydrique; pour qu'elle se produise, il faut renfermer une solution alcoolique de sulfocyanure de potassium et d'iodure d'éthyle dans un tube scellé à la lampe. Le mélange, chauffé au bain-marie à 100 degrés, commence à déposer des cristaux cubiques sur les parois du tube dans l'espace d'un quart d'heure. J'ai fait une expérience avec $2^{gr},91$ de sulfocyanure de potassium et $4^{gr},62$ d'iodure d'éthyle, chauffés ensemble pendant deux heures à 100 de-

grés. Le tube étant refroidi et brisé à son extrémité supérieure, j'ai distillé tout le liquide en maintenant le tube dans un bain de chlorure de calcium. Le produit de la distillation n'était autre chose que du sulfocyanure d'éthyle. L'odeur particulière de ce corps pouvait le caractériser. En traitant ce liquide distillé par une dissolution alcoolique de sulfure de potassium et évaporant à siccité, j'ai obtenu de longues aiguilles de sulfocyanure de potassium colorant les sels ferriques en rouge de sang. Le résidu du tube a été repris par l'eau avec soin et traité par l'acétate de plomb. Le précipité jaune d'iodure de plomb pesé a fourni $6^{gr},81$ d'iodure, ce qui répond à $4^{gr},80$ d'iodure de potassium, au lieu de donner la quantité calculée $4^{gr},82$. Malgré cette petite erreur, on peut admettre que le sulfocyanure de potassium est décomposé totalement par l'iodure d'éthyle à la température de 100 degrés et dans un tube scellé à la lampe.

Deux expériences analogues faites avec l'iodure de méthyle et d'amyle m'ont prouvé que dans les mêmes conditions le sulfocyanure était décomposé et donnait naissance aux sulfocyanures de méthyle et d'amyle ainsi qu'à de l'iodure de potassium.

Le sulfocyanure de barium fournit le même résultat. Le tube a été chauffé à une température de 120 degrés, et il s'est recouvert intérieurement de gros cristaux. Après refroidissement, il a été ouvert. Le liquide distillé était de l'éther sulfocyanhydrique, et le résidu du tube était de l'iodure de barium. J'ai constaté par deux autres expériences que les iodures de méthyle et d'amyle agissent comme l'iodure d'éthyle.

J'ai obtenu les mêmes décompositions avec les sulfocyanures métalliques, et malgré l'insolubilité relative de ces sels, j'ai pu constater la formation de leurs iodures et celle des éthers sulfocyanhydriques. Ainsi par exemple, en chauffant $2^{gr},68$ de sulfocyanure d'argent additionné d'alcool avec $3^{gr},8$ d'iodure d'éthyle pendant deux heures à 160 degrés

au bain d'huile, on voit que le sel blanc devient jaune. Le liquide formé est du sulfocyanure d'éthyle dissous dans l'alcool, et le composé insoluble n'est autre chose que de l'iodure d'argent.

Le sulfocyanure de plomb se transforme avec la même facilité. Il se forme de l'iodure de plomb cristallisé d'un beau jaune, et le liquide du tube, après traitement par le sulfure de potassium et évaporation, fournit de belles aiguilles de sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure de mercure présente quelques particularités. Ce sel, additionné d'alcool et chauffé dans un tube scellé avec de l'iodure d'éthyle, donne un dépôt rouge et un liquide jaune. En distillant le liquide du tube, on obtient de l'éther sulfocyanhydrique, mais en petite quantité seulement. De plus le liquide jaune concentré laisse déposer de jolies aiguilles prismatiques, qui probablement ne sont autre chose qu'une combinaison d'iodure mercurique et de sulfocyanure d'éthyle. Les deux autres iodures de méthyle et d'amyle se comportent de la même manière.

En résumé, on voit que les éthers sulfocyanhydriques s'obtiennent en faisant réagir les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle sur les sulfocyanures alcalins ou métalliques dans des tubes formés à une température qui varie entre 100 et 160 degrés. Le sulfocyanure de mercure seul paraît faire exception et donner lieu à des composés nouveaux, de l'étude desquels je m'occupe actuellement.

ACTION DU CHLORURE DE SOUFRE SUR LES ACÉTATES;

PAR M. SCHLAGDENHAUFFEN.

La réaction du chlorure de soufre en présence des acétates est extrêmement énergique, elle est manifestée par

une élévation considérable de température. Les produits volatils auxquels la réaction donne naissance sont de l'acide acétique anhydre, de l'acide sulfureux, et les composés fixes sont les sulfure, chlorure et sulfate de la base sur laquelle on opère.

Sur 164 grammes d'acétate de soude fondu j'ai versé par petites portions 108 grammes de chlorure de soufre ClS. L'augmentation de chaleur occasionnée au commencement de la réaction par les premières portions du liquide a pour effet la volatilisation d'une certaine quantité de chlorure; mais vers la fin de l'opération, l'élévation de température est moins sensible, et ne se manifeste plus qu'en remuant avec une spatule les parties du sel qui ont été préservées du contact du chlorure de soufre. En chauffant la cornue dans laquelle on opère, il passe d'abord une certaine quantité de chlorure qui n'a pas réagi. Puis cohobant et chauffant de nouveau, on obtient un liquide tout à fait clair, incolore, d'une odeur forte et piquante, en même temps qu'il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux.

En arrêtant l'opération à ce moment, et en rectifiant le liquide, on remarque que le thermomètre, qui d'abord montait rapidement de 80 à 138 degrés, reste stationnaire à cette température. Le liquide distillé entre 136 et 139 degrés a été recueilli à part. Ce produit est plus lourd que l'eau; il tombe au fond sans s'y dissoudre; la dissolution cependant se fait à la longue ou par une légère augmentation de température. Traité par le potassium, il se manifeste une réaction vive. Ce produit, traité par l'eau et mis en présence d'un sel d'argent, de plomb et de mercure, ne donne ni coloration ni précipité. La densité du liquide à 15 degrés est de 1,075. L'analyse élémentaire donne pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène des nombres qui sont entre eux dans le rapport de 4:3:3. Ce liquide n'est donc autre chose que de l'acide acétique anhydre.

Si, au lieu d'arrêter l'opération à l'époque indiquée plus

haut, on continue à chauffer plus fort, on obtient parmi les produits volatils de l'acétone, de l'oxyde de carbone, un liquide jaune d'une odeur suffocante et du soufre libre, et la cornue renferme du chlorure, du sulfure et du sulfate de soude.

Lorsqu'on emploie de l'acétate de plomb entièrement privé d'eau, la décomposition de ce sel se fait de la même manière que celle de l'acétate de soude.

On croit donc que le produit principal de l'action du chlorure de soufre sur les acétates fondus est de l'acide acétique anhydre.

OBSERVATIONS

Sur certaines différences d'action, entre la potasse et la soude, à l'égard de diverses matières organiques, dans la production des oxalates et des cyanures;

PAR M. POSSOZ.

En cherchant à appliquer économiquement à l'industrie les données scientifiques publiées par M. Gay-Lussac (*Annales de Physique et de Chimie*, 1829) sur la production de l'acide oxalique par l'action des hydrates de potasse et de soude sur diverses matières organiques, j'ai observé que dans cette réaction la soude était loin de se comporter exactement comme la potasse, et ayant souvent remarqué des faits analogues dans d'autres circonstances, j'ai pensé qu'il serait utile d'attirer l'attention des chimistes sur ce point, car trop souvent on est porté à assimiler l'action de ces deux bases.

Ainsi, pour les oxalates, non-seulement l'hydrate de soude produit, dans tous les cas, beaucoup moins d'acide

oxalique que l'hydrate de potasse pour un poids donné de matière organique, mais encore avec certaines substances il n'en produit pas du tout, et avec d'autres n'en donne que des traces; toutefois, lorsqu'il est uni à l'hydrate de potasse dans certaines proportions, il peut au contraire favoriser une abondante production de cet acide.

Je commencerai par indiquer les quantités d'acide oxalique que j'ai obtenues en traitant par l'hydrate de potasse diverses matières organiques, en faisant remarquer que plusieurs appartenant au genre ligneux, et qu'on pourrait considérer comme ayant entre elles une grande analogie de composition élémentaire, produisent néanmoins des quantités très-différentes d'acide oxalique.

Après avoir essayé un grand nombre de dosages divers, je me suis arrêté aux suivants, comme s'adaptant également bien au traitement comparatif de plusieurs matières différentes. En voici les principaux résultats :

Hydrate de potasse.		Produit	= Acide oxalique crist.
300+100	Fécule séchée à 100 degrés.	Moy. de 10 opér.	=125
300+100	Sciures de bois divers séchées à 100 degrés......	20	= 70
300+100	Pailles de blés séchées à 100 degrés................	10	=100
300+100	Foins diverses provenances séchés à 100 degrés......	20	=140
300+100	Trèfle séché à 100 degrés..	4	=110
300+100	Luzerne séchée à 100 degrés	4	=110
300+100	Tanaisie séchée à 100 degrés	4	=130
300+100	Armoise séchée à 100 degrés	2	=115
300+100	Chicorée sauvage séchée à 100 degrés............	2	=120
300+100	Bourrache séchée à 100 degrés..................	2	=112
300+100	Orties séchées à 100 degrés	2	=100
300+100	Côtes de tabac séchées à 100 degrés................	4	=150

Hydrate de potasse.		Produit. = Acide oxalique crist.	
300+100	Son de blé séché à 100 degrés..................	Moy. de 4 opér.	= 150
300+100	Chiffons de laine pure, séchés à 100 degrés.......	4	= 10
300+100	Chiffons de soie pure, séchés à 100 dgrés...........	2	= 12
300+100	Cuir séché à 100 degrés..	2	= 6
300+100	Corne séchée à 100 degrés.	2	= 20

Ces expériences ont été conduites de la manière suivante :

1°. Pour la fécule : la lessive caustique est d'abord concentrée jusqu'à ce que son point d'ébullition soit amené à 225 degrés centigrades, puis on laisse refroidir jusqu'à 180 degrés ; alors on ajoute la fécule par petites portions en maintenant la température entre 200 et 225 degrés pendant quatre heures ; la masse étant devenue blanche, on la dissout, et on en dose une fraction par un sel de chaux.

2°. Pour les autres matières, il convient mieux de les introduire dans la lessive concentrée seulement à environ 48 degrés Beaumé (soit 1,500 pesanteur spécifique) et d'évaporer le tout ensemble ; la matière ligneuse se dissout, et lorsque la masse est devenue épaisse et qu'elle est encore brune, elle contient alors beaucoup d'acide ulmique, pas d'acides oxalique, acétique, formique, carbonique ; on continue à maintenir la masse chaude entre 200 et 225 degrés, elle devient jaune, puis blanchâtre, et après quatre à cinq heures de chauffe, elle ne contient plus d'acide ulmique, mais bien tous les autres acides sus-énoncés.

On peut, il est vrai, terminer plus rapidement, en chauffant un peu plus, mais alors on détruit souvent une portion plus ou moins considérable d'acide oxalique.

Si l'on veut substituer la soude à la potasse, la réaction finale n'est pas la même : lorsque la matière organique vient de se dissoudre, on trouve également beaucoup d'acide

ulmique ; mais en continuant à chauffer pour transformer celui-ci en acide oxalique, quelques soins que l'on prenne, les acides oxalique, acétique et formique paraissent se détruire à mesure de leur formation, car pendant tout le temps que dure la réaction, on peut constater leur présence ; mais à quelque moment qu'on l'arrête et avec quelque proportion de soude qu'on opère, on n'obtient jamais que des quantités très-faibles d'acide oxalique, soit en moyenne dix fois moins qu'avec la potasse, souvent seulement des traces ; et avec certaines matières, comme la laine, la soie, le cuir, pas même de traces.

En général, la présence des oxalates paraît très-éphémère dans ces réactions par la soude, surtout quand on opère sur plusieurs kilogrammes de matière organique à la fois. Plus la masse est considérable, plus l'opération est difficile à conduire ; avec la potasse, on n'éprouve nullement cet inconvénient.

Il semble qu'on puisse attribuer cette action destructive de l'hydrate de soude à ce qu'il est moins fusible que l'hydrate de potasse et trop énergique. En effet, si l'on fait des mélanges des deux hydrates dans des proportions telles, que la masse conserve à peu près la même fusibilité que l'hydrate de potasse *seul*, alors la production de l'acide oxalique peut non-seulement ne pas diminuer, mais même augmenter : certaines proportions de soude accroissent, dans ce cas, l'effet utile de la potasse, permettent d'employer des proportions de matière organique plus fortes, et d'obtenir ainsi une plus grande proportion d'acide oxalique pour une même quantité d'alcalis caustiques employés.

Dans une série d'opérations ayant pour but de connaître quelles seraient les proportions de potasse et de soude capables de produire le plus d'acide oxalique, j'ai observé :

1°. Qu'un mélange de 1 partie d'hydrate de soude avec 3 parties d'hydrate de potasse peut décomposer $\frac{1}{10}$ fécule de plus que si l'alcali employé était de la potasse

pure, et que la quantité d'acide produite est augmentée en proportion de la fécule employée;

2°. Qu'un mélange de 1 partie d'hydrate de soude avec 2 parties d'hydrate de potasse peut décomposer $\frac{1}{8}$ fécule de plus que si l'alcali employé était de la potasse, et que la quantité d'acide oxalique produite est augmentée en proportion de la fécule employée;

3°. Qu'un mélange de 1 partie d'hydrate de soude avec 1 partie d'hydrate de potasse agit à peu près comme la potasse pure;

4°. Qu'un mélange de 2 parties d'hydrate de soude avec 1 partie d'hydrate de potasse produit $\frac{1}{10}$ de moins que la potasse pure;

5°. Qu'un mélange de 3 parties d'hydrate de soude avec 1 partie d'hydrate de potasse produit $\frac{1}{5}$ de moins que la potasse pure;

6°. Qu'au-dessous de cette proportion de soude (5°) la production d'acide oxalique devient très-faible et impossible comme fabrication. La soude *pure* ne peut donc pas remplacer la potasse dans la production de l'acide oxalique, ainsi que les précédents travaux sur ce sujet pouvaient le faire supposer, mais elle peut être utilement employée en mélange avec la potasse.

Dans la production des cyanures par les matières animales, si l'on cherche à remplacer la potasse par la soude, on voit que la soude pure soit caustique ou carbonatée produit beaucoup moins de cyanure que la potasse, et que les additions de soude dans la potasse n'accroissent nullement la production des cyanures; au contraire, à mesure qu'on augmente la proportion de soude, la quantité de cyanure produite diminue. Ainsi, tandis que dans une moyenne de fabrication courante, j'ai obtenu avec la potasse carbonatée et sulfurée 25 de cyanoferrure pour 100 de corne, la soude dans les mêmes conditions produit à peine 5 de cyanoferrure.

Cette moindre production des cyanures par la soude semble devoir s'expliquer par la raison que la soude est moins facilement réduite que la potasse à l'état métallique, état sous lequel la combinaison entre l'azote et le carbone peut seulement avoir lieu.

En effet, dans la production des cyanures par l'azote libre gazeux, passant à travers du charbon imprégné de carbonate de potasse ou de soude, on remarque qu'avec cette dernière il faut chauffer beaucoup plus fortement qu'avec la potasse pour obtenir une égale quantité de cyanure.

Mais avec les matières animales celles-ci sont trop vite décomposées à une température très-élevée, et la majeure partie de leur azote s'échappe avant la réduction de la soude, car même en chauffant très-fortement (soit au-dessus de la fusion de la fonte) le rendement n'est pas sensiblement augmenté et n'approche jamais de celui de la potasse.

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES DE STATIQUE CHIMIQUE,

Relatifs à l'action des bases sur les sels des principaux sesquioxydes;

PAR M. A. BÉCHAMP.

L'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer et le sesquichlorure du même métal sont, à des titres divers, des combinaisons fort importantes. Ayant eu l'occasion, à propos de mon enseignement et de certaine publication (voir *Montpellier médical*, tome I; 1858) de m'occuper de ces deux composés, j'ai fait quelques remarques que j'ai trouvées applicables à d'autres combinaisons de même nature (1).

(1) Certains composés nouveaux et quelques faits qui sont l'objet de ce Mémoire étaient découverts lorsque parut en Allemagne, dans le Journal

De l'action des bases M^2O^3 *sur les chlorures* M^2Cl^3.

Sesquichlorure de fer et hydrate gélatineux de sesquioxyde. — Le sesquichlorure de fer neutre (préparé en dissolvant l'hydrate Fe^2O^3, 99 Aq, dans l'acide chlorhydrique à 40 pour 100 d'acide réel) dissout à froid des quantités considérables d'hydrate de sesquioxyde récent dont la composition est exprimée par la formule

$$Fe^2O^3,\ 138\ Aq.$$

J'ai obtenu des liqueurs rouge foncé qui, analysées à divers moments, contenaient Fe^2Cl^3, $5Fe^2O^3$ jusqu'à Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$. Dans les conditions que je développerai dans mon Mémoire et dont je dirai un mot plus loin, il est probable que les produits Fe^2Cl^3, $5Fe^2O^3$ et Fe^2Cl^3, $Fe^2\ 12\ O^3$ sont deux termes définis que l'on peut reproduire à volonté. Il suffit pour cela d'ajouter peu à peu l'hydrate gélatineux, avec la composition que je viens d'indiquer, dans la dissolution froide du sesquichlorure. L'oxychlorure, Fe^2Cl^3 $5Fe^2O^3$, s'obtient assez rapidement; il faut au moins quinze jours pour obtenir celui qui contient 12 équivalents d'oxyde. M. Philips (voir GMELIN, *Handbuch der Chemie*, tome III, page 234; 1853) a obtenu un composé qu'il représente par la formule

$$Fe^2Cl^3,\ 13Fe^2O^3,$$

et M. Ordway, un autre auquel il assigne la composition Fe^2Cl^3, $23Fe^2O^3$. Tous ces composés sont solubles dans l'eau. Les oxychlorures qui contiennent de 5 à 10 équivalents d'oxyde peuvent être évaporés à siccité sans perdre

---

d'Erdmann, l'extrait d'un travail publié par M. J.-M. Ordway dans *Sillim. Am. Journ.* (2) n° 77, page 179. C'est afin de conserver à l'ensemble de mes expériences leur originalité, que j'ai l'honneur de communiquer à l'Académie un résumé des faits complétement nouveaux qui feront l'objet d'un travail plus étendu.

leur solubilité. Le composé Fe^2Cl^3 $12Fe^2O^3$, et sans doute les composés supérieurs, ne se redissolvent plus, une fois qu'ils ont été desséchés (1).

Sesquichlorure de fer et hydrate gélatineux de sesquioxyde de chrome. — La dissolution *convenablement étendue* et froide de sesquichlorure de fer dissout peu à peu des quantités assez considérables d'oxyde de chrome hydraté gélatineux (Cr^2O^3, 168 Aq). Au bout de trois mois de contact, la dissolution analysée contenait un composé dans lequel le fer, le chlore et l'oxyde de chrome étaient dans les rapports exprimés par la formule

$$Fe^2Cl^3, 4Cr^2O^3.$$

Cette dissolution est vert-olive. Aucune trace d'acide ferrique n'a été précipitée.

Sesquichlorure de fer et gelée d'alumine. — L'alumine ne se dissout point dans le sesquichlorure de fer; au contraire, même à froid, elle précipite peu à peu l'oxyde ferrique sous une forme qui ne paraît pas être l'hydrate gélatineux. M. Persoz avait déjà démontré que sous l'influence de la chaleur l'alumine précipite le peroxyde de fer.

Réciproquement, le sesquichlorure d'aluminium ne dissout pas le sesquioxyde de fer.

Sesquichlorure de chrome et hydrate récent de sesquioxyde. — La dissolution du sesquichlorure vert, convenablement étendue, dissout lentement l'hydrate récent de sesquioxyde; au bout de quatre mois la dissolution ne renfermait que Cr^2Cl^3, $3Cr^2O^3$. La dissolution est d'un vert bleuâtre particulier.

Sesquichlorure de chrome et hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer. — L'hydrate ferrique se dissout assez rapidement dans le chlorure de chrome vert. Au bout de

(1) L'oxychlorure quintiferrique en dissolution coagule le sang d'une façon toute particulière. Des expériences commencées avec M. Courty semblent promettre dans ce composé un hémostatique d'une certaine valeur.

trois mois la liqueur contenait un composé qui répondait à la formule

$$(Cr^2 Cl^3)^2, 15 Fe^2 O^3.$$

Cette dissolution était d'un rouge foncé où la couleur verte du composé chromique était complétement masquée.

Action de quelques bases MO *sur les sesquichlorures.*

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, de la potasse, de l'hydrate gélatineux de magnésie, d'oxyde de zinc, de bioxyde de cuivre, à la dissolution de sesquichlorure de fer neutre, on remarque : 1° que les hydrates solubles précipitent d'abord du sesquioxyde de fer, lequel se redissout en donnant lieu à une liqueur qui devient de plus en plus foncée ; 2° que les hydrates insolubles se dissolvent assez rapidement sans qu'en apparence il se précipite de l'oxyde ferrique ; 3° qu'il arrive un moment où, non-seulement l'oxyde ne se dissout plus, mais où du sesquioxyde de fer est précipité sans retour. J'ai, pour les diverses bases, déterminé la limite de la solubilité et j'ai trouvé qu'elle était représentée par l'équation générale suivante, relative à ces cinq bases :

$$6 Fe^2 Cl^3 + 15 MO = 15 MCl + Fe^2 Cl^3, 5 Fe^2 O^3.$$

Je retrouve ici le composé $Fe^2 Cl^3$, $5 Fe^2 O^3$ que j'ai obtenu directement par l'action du sesquioxyde sur le sesquichlorure. Il est impossible dans ce cas de combiner le sesquichlorure avec une plus grande quantité de sesquioxyde. Dans les conditions de l'expérience, le composé $Fe^2 Cl^3$, $5 Fe^2 O^3$ est un composé limite, et la combinaison est ici limitée par le chlorure métallique soluble MCl qui prend naissance. En effet, si dans la dissolution qui contient $15 ClZn + Fe^2 Cl^3, 5 Fe^2 O^3$ ou $15 ClMg + Fe^2 Cl^3, 5 Fe^2 O^3$ on ajoute une dissolution concentrée de chlorure de zinc dans l'une, ou de chlorure de magnésium dans l'autre, on obtient un précipité, et si l'on filtre, il passe une liqueur

incolore, qui ne contient pas une trace de fer. C'est cette action remarquable qui limite la combinaison, ce qui sera encore confirmé par ce qui suit.

Sesquibromure de fer et hydrate ferrique gélatineux. — Le sesquibromure de fer dissout aussi le sesquioxyde de fer. La dissolution devient de plus en plus foncée, et au bout de quelques semaines on peut saisir les différents termes qui correspondent aux oxychlorures. Après trois mois la liqueur contient un composé qui a pour formule

$$Fe^2Br^3, 14Fe^2O^3.$$

Propriétés des sesquichlorures multi-sesquioxybasiques.

Les dissolutions de la plupart de ces composés sont remarquables à plusieurs titres.

1°. Tandis qu'en général la basicité se traduit par la nullité d'action sur les réactifs colorés et quelquefois par une réaction alcaline (acétates basiques de plomb), toutes les dissolutions précédentes rougissent vivement le papier de tournesol et décomposent avec effervescence les carbonates alcalins.

2°. Les dissolutions à 5, 8, 10 et même 12 équivalents d'oxyde, peuvent être mêlées avec de grandes quantités d'alcool sans être troublées.

3°. Toutes ces dissolutions supportent l'ébullition sans trouble, ce qu'avait constaté M. Philips pour l'oxychlorure ferrique et ce qui est en contradiction avec ce que l'on savait des composés ferriques basiques.

4°. L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique lui-même, donnent lieu à des précipités dans ces dissolutions concentrées.

5°. Certaines dissolutions de sels neutres et saturés ou acides précipitent les combinaisons précédentes, de telle sorte que dans plusieurs cas la liqueur filtrée ne contient plus aucune trace de fer.

Les dissolutions salines concentrées qui précipitent complétement les composés Fe^2Cl^3, $10 Fe^2O^3$, Fe^2Cl^3, $12 Fe^2O^3$, Fe^2Br^3, $14 Fe^2O^3$, $(Cr^2Cl^3)^2$, $15 Fe^2O^3$, sont les suivantes :

Sulfates de potasse, de soude, de magnésie; nitrates de potasse, de soude, de magnésie, de zinc; chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, de magnésium, de barium, de calcium, de zinc; le bromure de potassium, le sulfocyanure de potassium.

La précipitation, je le répète, est si complète, que la liqueur filtrée non-seulement est tout à fait incolore, mais n'est pas colorée par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Les dissolutions de bichlorure de mercure, de sesquichlorure de chrome et de fer n'occasionnent de précipités que dans les liqueurs très-concentrées. Par l'addition de l'eau le précipité se redissout.

Ces faits ne paraissent pas étranges de prime abord. On connaît en effet un grand nombre de précipitations semblables où le composé se sépare simplement, vu son insolubilité dans le nouveau véhicule. Mais en est-il de même ici?

J'ai étudié jusqu'ici : 1° l'action du sulfate de potasse; 2° celle du nitrate de la même base et 3° celle du chlorure de sodium. Le nouvel équilibre chimique est différent dans les trois cas : la seule chose qui soit commune, c'est que par suite de l'influence du sel le précipité contient moins de chlore que la combinaison primitive ou n'en contient plus.

DE L'ACTION DE L'AIR SUR LES MÉLANGES DE SULFURE DE CALCIUM ET DE CARBONATE DE POTASSE OU DE SOUDE;

Par M. J. PELOUZE.

En desséchant au rouge sombre un échantillon de soude brute artificielle, que je supposais avoir absorbé de l'humi-

dité, et dont je voulais déterminer le titre, je suis arrivé à un résultat tout à fait inattendu, qui fait l'objet principal de cette Note.

Cet échantillon de soude devait marquer 38 degrés, ou, en d'autres termes, contenir les 41 centièmes de son poids de carbonate de soude pur. En effet, lorsque je le lessivais, sans l'avoir préalablement chauffé, je lui trouvais le titre de 38 degrés alcalimétriques.

Mais si j'exposais au rouge, ne fût-ce que pendant quelques minutes, 5 grammes de cette soude brute, qui représentent la prise d'essai ordinaire, son titre s'abaissait tantôt de 20, tantôt de 30, de 40 et 50 pour 100.

L'action de la chaleur était-elle prolongée, le titre descendait encore davantage.

Il me fut facile de reconnaître la cause de cette disparition du carbonate de soude.

Quelques gros morceaux de soude brute, maintenus au rouge sombre pendant une heure, dans un têt de terre cuite et lessivés, donnent une abondante cristallisation de sulfate de soude. Il ne reste dans l'eau mère qu'une quantité très-minime de carbonate de soude, et le résidu est principalement formé de carbonate de chaux.

Dans la calcination à l'air, la soude brute augmente de poids en proportion même de l'affaiblissement de son titre alcalimétrique. Dans une atmosphère qui ne contient pas d'oxygène, dans l'oxyde de carbone par exemple, elle ne change ni de poids ni de titre : elle y reste inaltérable.

L'explication du fait que je signale est donc bien simple.

Le sulfure de calcium que la soude brute contient à l'état d'oxysulfure, fixe de l'oxygène et se sulfatise sous la double influence de l'air et de la chaleur. Lorsqu'on vient à traiter par l'eau la soude brute ainsi grillée, il y a, entre le carbonate de soude et le sulfate de chaux, un échange de bases et d'acides, d'où résultent du sulfate de soude et du carbonate de chaux.

Cette sulfatisation par grillage s'effectue aussi, comme on le sait, sur le marc de soude et le sulfure de calcium. La présence du carbonate de soude, loin d'y mettre une entrave, semble la hâter et la favoriser.

La décomposition que je signale est importante au point de vue de l'analyse chimique et de la fabrication même de la soude artificielle.

Elle montre la nécessité de dessécher à l'abri de l'air les carbonates alcalins dont on veut connaître le titre exact, lorsque ces sels sont mêlés à des sulfures terreux.

Sans cette précaution, leur titre s'affaiblirait jusqu'à quelquefois s'annuler, et si quelque chose peut étonner, lorsqu'il s'agit d'une matière, comme la soude, dont la consommation est prodigieuse et le maniement si fréquent, c'est que les expertises analytiques n'aient pas révélé depuis longtemps le fait dont il est ici question, c'est-à dire la destruction par l'air chaud de la soude brute et son retour si rapide aux matières premières qui servent à sa préparation, c'est-à-dire au sulfate de soude et au carbonate de chaux.

Les fabricants sauront désormais combien est redoutable et destructive l'action combinée de l'air et de la chaleur sur la soude brute, et le soin qu'ils doivent mettre à la soustraire, toujours et partout, à son influence.

Si cette décomposition ne se manifeste pas dans les fours à soude, cela tient à ce que le mélange de craie, de sulfate de soude et de charbon qui sert à la produire, dégage incessamment de l'oxyde de carbone, et que l'oxygène de l'air qui circule dans les appareils est employé à le convertir en acide carbonique. Nul doute que si, l'opération traînant en longueur, les gaz combustibles qui protégent la soude étaient remplacés par de l'air, il n'y eût un abaissement de titre plus ou moins considérable dans le produit.

L'altération de la soude se manifeste à une température très-inférieure au rouge sombre. Ainsi, quand on expose pendant plusieurs heures, dans un bain d'huile, à une cha-

leur de 200 à 300 degrés, un tube ouvert contenant de la soude brute, on reconnaît facilement une diminution du titre alcalimétrique. Il y a plus : une altération semblable, mais beaucoup plus faible, se montre dans la soude brute après une exposition de plusieurs mois à l'air, dans les magasins; elle y perd une partie de son titre, et on y trouve toujours du sulfate de soude dont la présence s'explique par l'oxydation d'une certaine quantité de sulfure de calcium.

J'ai déjà dit qu'une décomposition semblable à celle de la soude brute se montre, dans des conditions analogues, partout où il y a des carbonates alcalins et des sulfures terreux. Je citerai particulièrement les mélanges des carbonates de potasse et de soude provenant des mélasses fermentées et dont l'exploitation industrielle est devenue depuis quelques années si considérable. Ces sels sont souvent mêlés avec du sulfure de calcium, et leur titre alcalimétrique s'affaiblit de plusieurs degrés quand on les expose au rouge. Toutefois cette altération est plus lente et bien moins considérable que celle de la soude brute artificielle.

SUR LE SULFATE DE BARYTE;

Par M. J. PELOUZE.

Un certain nombre de fabricants de produits chimiques préparent le sulfate de baryte, connu sous le nom de *blanc de baryte*, en traitant le carbonate de baryte naturel par l'acide chlorhydrique, et précipitant la dissolution qui en résulte par l'acide sulfurique : ils régénèrent ainsi l'acide chlorhydrique qui sert à de nouvelles opérations.

Que ce soit un préjugé ou une raison fondée, ce sulfate, malgré son prix plus élevé que celui préparé par d'autres procédés moins coûteux, est employé de préférence tant

pour la peinture des appartements que pour les papiers de tenture.

J'ai trouvé qu'on peut obtenir un blanc de baryte semblable à celui dont il est ici question en traitant directement par l'acide sulfurique faible le carbonate de baryte, sans qu'il soit nécessaire de le réduire en poussière. Il suffit d'ajouter une très-petite quantité d'acide chlorhydrique, par exemple 3 ou 4 centièmes, au mélange d'eau et d'acide sulfurique et de le maintenir à une douce ébullition. Les morceaux de carbonate de baryte, quelque gros qu'ils soient, s'attaquent et disparaissent peu à peu en se changeant complétement en une belle poudre blanche, de la plus grande ténuité, entièrement formée de sulfate de baryte.

Si on fait la même expérience, mais sans ajouter de l'acide chlorhydrique, le carbonate ne s'attaque qu'avec la plus excessive lenteur.

On comprend facilement le rôle que joue l'acide chlorhydrique dans cette réaction. Il forme du chlorure de barium soluble que l'acide sulfurique décompose pour reproduire indéfiniment une quantité toujours semblable d'acide chlorhydrique, de sorte qu'en réalité c'est ce dernier acide et non l'acide sulfurique qui attaque et fait disparaître les morceaux de carbonate de baryte.

Pour rendre cette jolie expérience plus intéressante encore, on porte à l'ébullition de l'acide sulfurique étendu d'eau dans deux matras au fond desquels on a mis quelques fragments de carbonate de baryte. On introduit quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans l'un des matras avec l'extrémité d'une baguette de verre. Tout aussitôt on voit se détacher des fragments de carbonate une poudre blanche dont la quantité augmente en même temps qu'il se produit une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique.

Dans le second matras, rien de semblable ne se mani-

feste. C'est à peine si la liqueur est troublée par une trace presque insignifiante de sulfate de baryte.

Il se passe ici un phénomène de même ordre que dans la fabrication de la céruse par le procédé hollandais, où il suffit d'une trace de vinaigre pour déterminer l'oxydation d'une masse énorme de plomb. Sans la présence de cet acide, le plomb resterait inattaquable par l'air et l'acide carbonique.

De même, quoique à un moindre degré, le carbonate de baryte résiste à l'action de l'acide sulfurique, si on ne fait intervenir l'acide chlorhydrique.

J'avais pensé que le marbre serait attaqué encore plus facilement que le carbonate de baryte par un mélange d'acide sulfurique faible et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique; mais l'expérience a donné un résultat contraire à celui que j'attendais.

Placé dans les conditions que j'ai indiquées pour le carbonate de baryte, le marbre s'attaque avec infiniment plus de lenteur et de difficulté que ce dernier sel. L'addition d'une quantité relativement considérable d'acide chlorhydrique ne diminue que de bien peu le temps nécessaire à sa conversion en sulfate de chaux. Les morceaux de marbre s'imprègnent profondément de sulfate de chaux.

Je ne connais pas la cause de la différence d'action dont je parle; mais dans tous les cas j'ai dû renoncer à l'espérence que j'avais conçue un instant que le marbre et les pierres calcaires compactes, sous l'influence de l'acide sulfurique faible mêlé d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, et sans avoir été préalablement pulvérisés, pourraient donner lieu à un dégagement facile et régulier d'acide carbonique dont les fabricants d'eaux gazeuses auraient tiré un parti utile.

RECHERCHES SUR LE POIDS SPÉCIFIQUE ET LA DILATATION PAR LA CHALEUR DE QUELQUES GAZ CONDENSÉS (1) ;

PAR M. E. D'ANDRÉEFF.

L'étude des propriétés physiques des corps n'a jamais été négligée par les chimistes, qui y trouvaient bien souvent des moyens sûrs pour définir la nature des réactions ainsi que des composés chimiques. D'ailleurs la chimie n'étant elle-même qu'une branche de la physique générale des corps, et les phénomènes chimiques n'étant que les résultats de l'action des forces agissant mécaniquement, il est évident que, pour les étudier à fond, il faut analyser toutes les circonstances physiques (changement de volume, dégagement de chaleur, etc.) qui les accompagnent.

Aussi fallait-il s'attendre que la tentative de M. Schroeder, qui a cherché à appliquer aux corps solides et liquides la loi de Gay-Lussac sur les gaz, quoiqu'elle ne fût pas couronnée d'un succès complet, donnerait néanmoins une impulsion salutaire; et en effet nous voyons des recherches qui ont été faites sur les *volumes spécifiques* des liquides (surtout par M. H. Kopp), surgir une méthode nouvelle pour déterminer la constitution intime des corps.

Mais l'étude des propriétés physiques demande non-seulement de la part de l'observateur des soins très-délicats, il faut encore tenir compte d'une foule de circonstances, qui influent peu sur les réactions chimiques, mais acquièrent une importance capitale sitôt qu'il s'agit de déterminer les

---

(1) Ces recherches ont été faites en 1857 dans le laboratoirede M. le professeur Bunsen à Heidelberg; je saisis l'occasion de lui témoigner ma reconnaissance pour les conseils bienveillants qu'il a voulu me donner. Retenu par d'autres occupations, ce n'est que vers la fin de l'année dernière que j'ai pu calculer les expériences et envoyer le travail à la rédaction des *Annales allemandes de Chimie et de Pharmacie*.

caractères physiques des corps. De là la nécessité de déterminer le volume spécifique, non à la même température, mais à des températures correspondantes, celles notamment auxquelles les corps ont la même tension de vapeur; on choisit pour cela les températures d'ébullition.

Or la détermination du poids spécifique d'un corps à son point d'ébullition étant souvent difficile, on était conduit à étudier la dilatation des corps pour pouvoir déduire le poids spécifique à cette température correspondant de celle de ce poids déterminé à une température quelconque.

Il m'a semblé intéressant d'appliquer ce genre de recherches à des corps d'une composition chimique très-simple, tels que l'acide sulfureux, l'ammoniaque, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote; j'espérais vérifier en même temps si les corps qui ont un point d'ébullition très-au-dessous de 0 degré se dilatent aussi considérablement que Thilorier l'avait annoncé pour l'acide carbonique, et si l'ammoniaque en se dissolvant dans l'eau, n'éprouve aucune contraction, comme on l'avait admis d'après une détermination de Faraday.

Mais en opérant sur des liquides ayant une tension de vapeur aussi considérable à la température ordinaire, j'ai dû rejeter la méthode généralement suivie dans les recherches sur la dilatation des liquides, et qui consiste dans l'observation directe du volume du liquide enfermé dans un appareil thermométrique à boule.

La résistance que les parois d'un vase opposent à une pression intérieure est, comme on sait, en raison directe de l'épaisseur de ces parois et en raison inverse du diamètre du vase; j'ai donc dû choisir des tubes à parois très-épaisses ($1^{mm},2$ au moins) et d'un petit diamètre (7 millimètres au plus). L'avantage qu'on a de se servir de tubes cylindriques sans boules m'a été démontré par deux séries d'expériences comparatives avec l'acide sulfureux. Dans l'une de ces expériences, le tube avait un diamètre intérieur de $8^{mm},75$,

des parois d'une épaisseur de $1^{mm},2$; il a été muni d'une boule, dont le diamètre intérieur était de $2^{cm},71$ à 3^{cm}, et les parois avaient une épaisseur de $0^{mm},75$.

L'autre tube cylindrique avait un diamètre intérieur de 6^{mm} et des parois d'une épaisseur de $1^{mm},3$. Ce dernier, à + 15 degrés centigrades, était rempli d'acide sulfureux liquide aux trois quarts de sa longueur; dans le premier, le volume du liquide dans la boule était (à + 15 degrés centigrades) au volume du même liquide dans la partie cylindrique comme 10 à 4,7.

Voici les poids spécifiques observés dans ces deux tubes et calculés à l'aide de formules d'interpolations :

Température.	T. cylindrique.	Tube à boule.	Différence.
— 10°	1,4610	1,4609	+ 0,0001
— 5	1,4471	1,4478	— 0,0007
0	1,4333	1,4346	— 0,0013
+ 5	1,4195	1,4212	— 0,0017
+ 10	1,4056	1,4077	— 0,0021
+ 15	1,3917	1,3939	— 0,0022
+ 20	1,3778	1,3801	— 0,0023
+ 25	1,3639	1,3661	— 0,0022

La différence entre les deux séries est très-notable, et l'on voit que la pression intérieure élargit la boule d'une manière sensible.

J'ai cherché, d'un autre côté, à établir jusqu'à quel point un tube cylindrique sans évasement résistait à la même influence; deux nouvelles séries d'expériences ont été faites avec le même tube qui a servi déjà à l'une des expériences ci-dessus; cette fois, après avoir d'abord opéré avec ce tube seul, en laissant ainsi un libre cours à l'action que la pression intérieure pouvait exercer sur les parois du tube, je l'ai enfermé ensuite dans un tube plus large renfermant un peu d'acide sulfureux. De cette manière, l'influence de la pression intérieure sur les parois du petit tube se trouvait parfaitement éliminée par une pression identique agis-

sant sur la surface extérieure de ce tube. Voici, dans les deux cas, les hauteurs de la colonne liquide d'après les divisions du tube ; les chiffres directement observés sont marqués par un astérisque :

Température.	Tube à pression interne.	Tube à pression des deux côtés.	Différence.
— 2°	74,4*	74,4*	0
— 1,5	74,6	74,5*	+ 0,1
— 0,1	75,2*	75,06	+ 0,14
0	75,25	75,1*	+ 0,15
+ 0,1	75,3*	75,14	+ 0,16
+ 3,1	76,4*	76,2*	+ 0,20
+ 3,4	76,5*	76,32	+ 0,18
+ 8,2	78,4*	78,2*	+ 0,20
+ 14,7	80,7*	80,8	— 0,10
+ 15,0	80,9	80,9*	0
+ 15,2	81,0*	81,0	0
+ 18,0	82,1*	82,2*	— 0,10
+ 18,5	82,3	82,3*	0
+ 19,0	82,5*	82,53	— 0,03
+ 22,0	83,8*	83,9*	— 0,10
+ 23,3	84,32	84,3*	+ 0,02
+ 23,5	84,4*	84,36	+ 0,04

L'irrégularité qu'on remarque dans les différences de la dernière colonne, montre que l'élargissement du tube à pression intérieure seule n'a pas lieu d'une manière sensible. Il est vrai que dans les autres expériences les forces agissantes sont six à huit fois plus grandes, je crois cependant que l'erreur ainsi produite n'est pas très-considérable ; l'influence de la pression intérieure sur l'élargissement du tube dépend d'ailleurs évidemment de la durée de l'action, et il serait impossible de l'introduire dans les calculs. Il est évident aussi que le tube élargi ne revient pas instantanément à son état primitif, et pour combattre l'erreur qui pourrait résulter de ce retrait dans l'estimation de la capa-

cité, les tubes (avec l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, qui m'ont été fournis par M. Natterer, de Vienne,) ont été ouverts et jaugés immédiatement après l'expérience.

Une autre circonstance qui m'a fait rejeter la méthode d'expérimentation ordinaire, c'est qu'il serait impossible de déduire la dilatation du liquide de l'observation directe du volume qu'il occupe dans le tube, puisque par suite de vaporisation et de condensation la masse même du liquide varie à chaque changement de température.

Voici donc la méthode que j'ai adoptée.

Le tube divisé, jaugé et pesé, fut plongé dans un mélange réfrigérant, et, après qu'une quantité suffisante de gaz y fut condensée, il fut fermé à la lampe à un endroit rétréci dans ce but, de manière que la capacité jaugée ne pouvait changer sensiblement. Une nouvelle pesée du tube fermé et de la partie détachée indiqua le poids du contenu liquide et gazeux du tube.

Pour déterminer d'abord le poids G du volume v du liquide mesuré à la division du tube et eu égard à la dilatation du verre, j'ai calculé le poids G' du gaz surnageant le liquide d'après le volume V' qu'il occupait dans le tube, la température de l'observation t et la tension de la vapeur ϖ correspondante à cette température. La différence entre le poids général du contenu G'' et le poids du gaz G' donnait le poids du liquide G. Le poids du gaz non condensé se détermine à l'aide de la formule

$$(1) \qquad G' = \frac{V'}{1+\alpha t} \cdot \frac{\varpi}{0,76} \cdot \frac{s}{773},$$

s étant le poids spécifique du gaz, ϖ étant la tension correspondante à la température de l'observation, e étant le coefficient de dilatation du gaz pour 1 degré centigrade.

Pour éliminer l'erreur du ménisque, je jaugeai mes tubes, non au mercure, mais à l'eau, par le moyen du pesage, et en ayant soin d'introduire l'eau à l'aide d'un entonnoir à tube très-long, pour ne pas mouiller les parois au-dessus du niveau du liquide. Dans ce jaugeage, ainsi que dans les expériences elles-mêmes, la partie la plus profonde du ménisque concave fut observée à l'aide d'une lunette. Faites avec soin, ces observations peuvent être exactes à $0^{mm},1$ près.

Pour avoir le poids du gaz d'après la formule (1), il fallait d'abord déterminer la tension correspondante aux températures d'observation. Or, à défaut d'une loi sûre qui permît une détermination théorique, ou au moins une correction des observations directes de cette valeur, je ne pouvais que choisir parmi les données expérimentales les données les plus vraisemblables.

Ainsi, pour l'*acide sulfureux* et l'*ammoniaque* j'ai adopté les valeurs déterminées par Bunsen (*Annales de Poggendorff*, tome XLVI, p. 97 et suiv.); voici les formules d'interpolation qui résument ces données en atmosphères :

$$\text{Pour } SO^2,\quad \frac{\mathfrak{E}}{0,76} = 1,9392 + 0,10501\,t + 0,001551\,t^2.$$

$$\text{Pour } NH^3,\quad \frac{\mathfrak{E}}{0,76} = 4,75 + 0,1665\,t + 0,001662\,t^2.$$

Le point d'ébullition de l'acide sulfureux était déterminé par Bunsen à $-10^{o},5$ sous une pression de $0^{m},744$ réduite à 0 degré, ce qui diffère peu du chiffre de Faraday (-10 degrés); j'ai cru m'en devoir tenir à la détermination de Bunsen, en rejetant celle de M. I. Pierre (-8 degrés à $0^{m},759$), puisque je l'ai trouvé moi-même,

à $-9^{o},9$ sous une pression de $0^{m},754$,
et à $-10^{o},3$ sous une pression de $0^{m},741$.

Le point d'ébullition de l'*acide carbonique* est à —78°,16 d'après Regnault (j'ai cru devoir donner la préférence à ce chiffre sur celui de Faraday qui détermina la tension de ce gaz à — 79°,45 centigrade, égale à 1,14 atmosphère); la tension à 0 degré est égale à 37 atmosphères [d'après Thilorier, Mitchel, Niemann, Davy et Faraday (1823 et 1845)], elle est de 73 atmosphères à + 30 degrés centigrades (d'après Thilorier et Mitchel). Ces données conduisent à la formule

$$\frac{\mathfrak{C}}{0,76} = 37,03 + 0,99362t + 0,0068114t^2.$$

Le point d'ébullition du *protoxyde d'azote* est à —87°,9 d'après Regnault (il est à —87 degrés d'après Faraday); pour d'autres températures, j'ai accepté les chiffres suivants, d'après le dernier Mémoire de Faraday (*Phil. Transactions*, 1845, p. 172) :

à — 62 degrés.......	3,11 atmosphères.
à — 40 degrés.......	8,71 atmosphères.
à — 18 degrés.......	19,84 atmosphères.
à — 4 degrés.......	28,90 atmosphères.
à + 1°,5..........	33,40 atmosphères.

J'ai dû me borner à ces données, quoique mes expériences allassent au delà de cette température; mais les deux déterminations précédentes de Davy et Faraday (1823) étaient évidemment faites avec une substance impure.

Les données précédentes conduisent à la formule

$$\frac{\mathfrak{C}}{0,76} = 31,96 + 0,7687t + 0,004771t^2.$$

Pour les poids spécifiques des gaz en question et leurs coefficients de dilatation, voici les valeurs que j'ai introduites dans les calculs :

	Poids spécifique.	Coefficient de dilatation pour 1 degré centigrade.
Acide sulfureux.	2,2186	0,00386
Ammoniaque.	0,5893	0,00371
Acide carbonique.....	1,5252	0,00369
Protoxyde d'azote.....	1,5252	0,00368

Pour observer la dilatation, je plongeais le tube contenant le liquide et le thermomètre verticalement dans un grand cylindre en verre rempli d'eau chaude ou d'alcool refroidi; le liquide environnant était fortement remué avant chaque lecture, et pour conserver aux deux tubes leur parallélisme et leur position verticale, je les attachais à une plaque de laiton munie de deux fentes correspondantes aux tubes.

Le thermomètre avait été comparé avec un thermomètre de M. Bunsen, calibré d'après la méthode de Bessel; je n'ai pu d'ailleurs pousser cette comparaison au delà de — 12 degrés centigrades.

Je crois encore devoir noter ici la quantité de substance employée, ainsi que la longueur parcourue durant l'expérience par la surface de la colonne liquide, en millimètres :

Substances.	Poids.	Élévation de température.	Élévatioı du liquid dans le tul
		° °	mı
Acide sulfureux...	9,8450	De — 9,9 à + 40,3	De 23,1
Ammoniaque.....	4,1827	—11,4 à + 19,0	7,4
Acide carbonique.	2,5021	—10,8 à + 25,4	44,9
Protoxyde d'azote.	2,0658	— 6,9 à + 19,7	30,6

Je passe aux résultats mêmes de mes observations, et je place d'abord les poids spécifiques apparents (sans égard à la dilatation du verre) rapportés à l'eau à 0 degré; on trouvera à la fin de chaque tableau la formule d'interpolation, d'après laquelle les poids spécifiques correspondants à chaque température ont été calculés.

Acide sulfureux.

Température.	Poids spécifique. Observation.	Calcul.	Différence.
— 9,90	1,4609	1,4607	+ 0,0002
— 2,08	1,4384	1,4391	— 0,0007
+ 0,25	1,4318	1,4326	— 0,0008
2,80	1,4252	1,4255	— 0,0003
4,51	1,4205	1,4208	— 0,0003
8,27	1,4102	1,4103	— 0,0001
11,50	1,4017	1,4014	+ 0,0003
16,43	1,3887	1,3877	+ 0,0010
20,63	1,3769	1,3761	+ 0,0008
23,91	1,3673	1,3669	+ 0,0003
26,90	1,3587	1,3586	+ 0,0001
29,57	1,3513	1,3512	+ 0,0001
32,96	1,3415	1,3417	— 0,0002
35,29	1,3350	1,3352	— 0,0002
38,65	1,3258	1,3259	— 0,0001

$$D = 1,433298 - 0,00276894\,t - 0,00000027086\,t^2.$$

Ammoniaque.

—10,70	0,6502	0,6497	+ 0,0005
— 8,92	0,6479	0,6475	+ 0,0004
— 6,55	0,6439	0,6445	— 0,0006
— 4,19	0,6413	0,6416	— 0,0003
— 1,43	0,6381	0,6381	0,0000
+ 1,11	0,6347	0,6348	— 0,0001
+ 4,21	0,6312	0,6307	+ 0,0005
5,44	0,6288	0,6291	— 0,0003
7,65	0,6257	0,6251	+ 0,0006
10,40	0,6228	0,6224	+ 0,0004
12,60	0,6197	0,6196	+ 0,0001
14,36	0,6171	0,6170	+ 0,0001
16,54	0,6134	0,6138	— 0,0004

$$D = 0,63622 - 0,0012919\,t - 0,0000034567\,t^2.$$

Acide carbonique.

Température.	Poids spécifique. Observation.	Calcul.	Différence.
—10,82	0,9985	0,9989	— 0,0004
— 7,10	0,9823	0,9817	+ 0,0006
— 5,02	0,9712	0,9708	+ 0,0004
— 2,79	0,9606	0,9602	+ 0,0004
— 0,84	0,9509	0,9510	— 0,0001
+ 1,75	0,9383	0,9385	— 0,0002
4,22	0,9265	0,9262	+ 0,0003
6,14	0,9163	0,9162	+ 0,0001
7,90	0,9068	0,9067	+ 0,0001
10,08	0,8938	0,8939	— 0,0001
12,57	0,8802	0,8794	+ 0,0008
14,79	0,8657	0,8652	+ 0,0005
16,91	0,8510	0,8503	+ 0,0007
18,79	0,8385	0,8364	+ 0,0021
20,85	0,8209	0,8201	+ 0,0008
23,12	0,7990	0,8007	— 0,0017
25,38	0,7790	0,7801	— 0,0011

$D = 0{,}94695 - 0{,}0048041\,t - 0{,}000020936\,t^2 - 0{,}00000019409\,t^3.$

Protoxyde d'azote.

— 6,56	0,9646	0,9643	+ 0,0003
— 4,99	0,9566	0,9572	— 0,0006
— 1,25	0,9425	0,9417	+ 0.0008
— 0,05	0,9374	0,9371	+ 0,0003
+ 1,94	0,9299	0,9294	+ 0,0005
3,15	0,9248	0,9248	0,0000
5,26	0,9168	0,9166	+ 0,0002
7,00	0,9083	0,9096	— 0,0013
8,56	0,9031	0,9029	+ 0,0002
10,82	0,8945	0,8927	+ 0,0018
12,88	0,8835	0,8823	+ 0,0012
15,04	0,8704	0,8703	+ 0,0001
17,10	0,8570	0,8575	— 0,0005
19,03	0,8442	0,8441	+ 0,0001

$D = 0{,}936864 - 0{,}0038647\,t + 0{,}000022647\,t^2 - 0{,}00000039850\,t^3.$

Le tableau suivant renferme les poids spécifiques des quatre corps en question, calculés pour des différences de température de 5 degrés, en tenant compte de la dilatation du verre et en prenant l'eau à 4 degrés centigrades pour unité.

Température.	SO^2.	NH^3.	CO^2.	NO.
—10°	1,4616	0,6492	0,9952	»
— 5	1,4476	0,6429	0,9710	0,9576
0	1,4336	0,6364	0,9471	0,9370
+ 5	1,4195	0,6298	0,9222	0,9177
10	1,4055	0,6230	0,8948	0,8964
15	1,3914	0,6160	0,8635	0,8704
20	1,3774	0,6089	0,8267	0,8365
25	1,3633		0,7831	
30	1,3492			
35	1,3351			
40	1,3210			

D'après ces éléments, il est facile de calculer la dilatation des liquides entre ces limites de température, en prenant le volume du liquide à o degré pour unité; c'est ce que contient le tableau suivant. Pour faciliter la comparaison entre la dilatation de ces liquides et celle de l'air, j'y ai joint la dilatation de ce dernier.

Tempér.	SO^2.	NH^3.	Air.	NO.	CO^2.
— 10°	0,9808	0,9805	0,9634	»	0,9517
— 5	0,9903	0,9900	0,9817	0,9786	0,9754
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
+ 5	1,0099	1,0105	1,0183	1,0211	1,0270
10	1,0200	1,0215	1,0366	1,0453	1,0585
15	1,0303	1,0330	1,0549	1,0766	1,0969
20	1,0408	1,0450	1,0732	1,1202	1,1457
25	1,0516		1,0915		1,2095
30	1,0625		1,1098		
35	1,0738		1,1281		
40	1,0853		1,1464		

Les coefficients moyens de dilatation ont une valeur suivante :

Température.		SO^2.	NH^3.	CO^2.	NQ.
—10°	— 5°	0,00190	0,00190	0,00475	»
— 5	0	0,00194	0,00200	0,09492	0,00428
0	+ 5	0,00198	0,00210	0,00540	0,00422
+ 5	10	0,00202	0,00220	0,00629	0,00484
10	15	0,00206	0,00230	0,00769	0,00656
15	20	0,00210	0,00240	0,00975	0,00872
20	25	0,00215		0,01277	
25	40	0,00220			
30	35	0,00225			
35	40	0,00230			

Les chiffres ci-dessus rapportés diffèrent souvent de ceux qui ont été donnés par d'autres observateurs.

Ainsi Faraday donne pour le poids spécifique de l'acide sulfureux le 1,42, sans indiquer la température de l'observation; d'après le tableau ci-dessus, ce chiffre correspondrait à une température de + 4°,5. Mais l'estimation de Faraday avait été faite probablement à une température plus élevée, et serait alors trop forte, ce qui d'ailleurs paraît bien naturel quand on considère la méthode qu'il a suivie (*Philos. Transact.*, 1823, p. 191); pour déterminer le poids spécifique du liquide, Faraday se servit de plusieurs petites boules en verre, dont le poids spécifique était connu; en les introduisant dans le tube fermé contenant le liquide, il voyait ces boules les unes plonger, les autres surnager le liquide. Mais comme les boules étaient soumises dans l'intérieur du tube à une pression considérable, et comme le verre soufflé est très-capable de retrait, ces deux causes réunies tendaient nécessairement à conduire ce savant à des estimations du poids spécifique toujours trop élevées.

D'après Bussy, le poids spécifique du même liquide serait de 1,45; il n'indique pas la température.

La dilatation de l'acide sulfureux avait été étudiée par M. I. Pierre et dernièrement par M. Drion (*Comptes rendus*, etc., 1858, 1er semestre, page 1235); mais les observations de Pierre correspondent aux températures au-dessous du point d'ébullition, il est donc naturel que la dilatation qu'il a trouvée soit moindre que celle indiquée par ma formule, déduite des expériences faites à des températures plus élevées. D'après Pierre, la quantité d'acide sulfureux occupant à — 8 degrés, le volume 1 occuperait à — 13 degrés le volume 0,99646; d'après la formule ci-dessus, le volume 1 à — 10 degrés prendrait celui de 0,99064 à — 15 degrés.

D'après M. Drion, le coefficient de dilatation de ce liquide serait de 0,00193 du volume à 0 degré entre 0 degré et 18 degrés; d'après mes expériences, il serait de 0,00204 entre 0 degré et 20 degrés. L'estimation de M. Drion est donc trop faible, et j'en trouve la cause dans ce que, dans ses expériences, M. Drion n'avait pas employé des moyens suffisants pour prévenir l'élargissement de la boule et l'évaporation du liquide.

Le poids spécifique de l'ammoniaque avait été deux fois déterminé par Faraday; sa première détermination (en 1823), faite par la méthode mentionnée, le conduisit au chiffre 0,76 à + 10 degrés centigrades. C'est ce chiffre qui servit de base à la proposition souvent répétée depuis, que l'ammoniaque, en se dissolvant dans l'eau, n'éprouvait pas de contraction. Plus tard (1845), en comparant les volumes du gaz et du liquide qui lui donna naissance, il trouva le chiffre 0,731 à + 15°,5.

Malgré la différence assez grande qu'il y a entre le chiffre de Faraday et le mien, ce dernier étant le résultat de pesées très-souvent répétées, et l'ammoniaque que j'ai liquéfiée ayant été parfaitement desséchée, je ne le crois pas très-éloigné de la réalité.

Le poids spécifique et la dilatation de l'acide carbonique

avaient été déterminés par Thilorier (*Annales de Chimie et de Physique*, 1835, tome LX, page 427); mais, comme l'a déjà remarqué Gmelin, ces données sont contradictoires. En effet, le poids spécifique de l'acide carbonique à — 20 degrés centigrades, dit Thilorier, est 0,90, à 0 degré il est 0,83, et à + 30 degrés 0,60; ainsi 100 volumes chauffés de — 20 degrés à + 30 degrés, occuperaient 150 volumes; mais il dit aussi qu'une élévation de température de 0 degré à + 30 degrés amène une augmentation de volume de 20 à 29, ou bien de 100 à 145. C'est une estimation trop forte, et d'après la formule d'interpolation, que j'ai donnée pour les poids spécifiques de l'acide carbonique, ce liquide, chauffé de — 20 degrés à + 30 degrés, augmenterait de volume dans la proportion de 100 à 143,5, conformément à la première évaluation de Thilorier. On voit aussi que le phénomène remarquable de la dilatation si puissante de l'acide carbonique, phénomène qu'il a signalé le premier, se trouve pleinement confirmé par mes recherches, et de plus il ne présente plus un fait isolé, puisque d'autres liquides, comme le protoxyde d'azote, possèdent aux températures ordinaires un pouvoir de dilatation presque égal à celui de l'acide carbonique.

D'ailleurs, comme on le voit par le tableau ci-dessus, les coefficients de dilatation croissent avec la température : pour l'acide sulfureux et l'ammoniaque, entre les limites de mes observations, cette augmentation est uniforme; pour l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, elle devient de plus en plus grande, à mesure que la température s'élève. Ceci d'ailleurs paraît être une règle générale : du moins c'est le cas pour l'acide sulfureux, quand on l'observe à des températures plus élevées, comme l'a fait M. Drion. Je dois ajouter aussi que l'opinion qu'il a énoncée dans sa Note, notamment qu'à des degrés de température suffisamment élevés au-dessus des points d'ébullition tous les liquides ont un pouvoir de dilatation plus grand que celui des

gaz, trouve un appui nouveau dans les recherches que j'ai faites.

Pour ce qui est du degré de confiance qu'on peut attacher aux résultats numériques que j'en ai tirés, le lecteur peut facilement s'en rendre compte par l'exposé de la méthode que j'ai suivie; en négligeant l'augmentation possible de la capacité des tubes par la pression intérieure, la compressibilité des liquides et la compressibilité du verre (dans l'expérience avec le tube enveloppé d'un autre plus large et renfermant le même liquide), je suis resté toujours au-dessous de la réalité.

Les volumes spécifiques des liquides étudiés se laissent difficilement déduire de mes expériences, à l'exception de celui de l'acide sulfureux, observé à son point d'ébullition; il serait de 43,8 (ce qui ne diffère pas beaucoup de celui trouvé par M. Pierre, 43,9). En admettant pour le volume spécifique du soufre la valeur de 11,3, M. H. Kopp (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCVI) trouve pour celui de l'acide sulfureux le chiffre 42,6. Mais on ne peut pas considérer le volume spécifique du soufre comme définitivement fixé; il est d'ailleurs hors de doute que ce volume n'est pas le même pour tous les composés; ainsi le chiffre 11,3 ne convient pas au sulfure de carbone.

D'après la règle posée par le même savant, et suivant laquelle, dans les substances homologues, pour chaque augmentation de xC^2H^2, dans la formule il y a une augmentation de volume spécifique de $x22$, l'ammoniaque liquide devrait, à son point d'ébullition, avoir un volume spécifique de 0,902; on obtient au contraire, d'après la formule ci-dessus, la valeur 0,676 à — 33°,7 centigrades. Mais les expériences qui sont résumées par cette formule ne vont pas au-dessous de — 10 degrés, on ne peut donc pas s'en servir à des distances aussi grandes. Même pour des degrés moins éloignés de cette limite, la formule donne des poids spécifiques plus faibles que quelques observations directes.

que d'ailleurs je ne considère pas comme assez précises pour les introduire dans les calculs. Je crois cependant pouvoir les rapporter ici : le poids spécifique serait

Température.	Observation.	Calcul.
— 15°,75	0,6572	0,6557
— 20°,00	0,6711	0,6607

Ces données sont donc insuffisantes pour qu'on soit en état d'en déduire le poids spécifique de l'ammoniaque à son point d'ébullition; on serait alors forcé d'admettre pour ce corps une exception à une règle qui paraît être très-générale (1). D'après les deux données que je viens de rapporter, l'ammoniaque paraît avoir une dilatation plus grande à des températures plus éloignées de son point d'ébullition.

Il est encore plus impossible de déduire le volume spécifique de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote des formules d'interpolation que j'ai citées plus haut. D'après les données de Kopp, le volume spécifique de l'acide carbonique, à son point d'ébullition, serait de 31, son poids spécifique de 1,432; le volume spécifique du protoxyde d'a-

(1) Pour justifier une exception pareille, on ne pourrait, ce me semble, invoquer ce fait, que l'ammoniaque ainsi que ses homologues, les ammoniaques composées, dans leurs points d'ébullition respectifs n'obéissent pas à cette règle qu'à une différence de formule de KC^2H^2 correspond une différence de 19 degrés dans le point d'ébullition; cette règle est moins générale que celle pour les volumes spécifiques : ainsi pour plusieurs radicaux d'alcools, on doit admettre la différence de 26 degrés; les ammoniaques sont dans le même cas : en effet :

	Point d'ébullition.	
	Observation.	Calcul.
Ammoniaque, NH^3.........	— 33°,7 à 0m,749	— 34 degrés.
Méthylamine, NC^2H^5.......	Au-dessous de 0°.	— 8
Éthylamine, NC^4H^7........	+ 19	+ 18
Tétrylamine, NC^8H^{11}.......	+ 70	+ 70
Amylamine, $NC^{10}H^{13}$......	+ 95	+ 96
Propylamine, $NC^{16}H^{19}$.....	+172 à +175	+174

zote (rapporté au type hydrogène) 16,8, et sa pesanteur spécifique 2,6. Les formules donnent pour le poids spécifique de la première substance la valeur 2,15 à —78°,16.

De nouvelles recherches sont donc nécessaires pour décider ces questions.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Par M. Adolphe WURTZ.

Seconde Note sur l'ozone; par MM. Th. Andrews et P. G. Tait (1).

Depuis la publication de leur *Note sur la densité de l'ozone* (2), les auteurs ont entrepris des recherches étendues sur la nature et sur les propriétés de ce corps. Ils communiquent aujourd'hui les résultats les plus importants auxquels ils sont arrivés, en se réservant de faire suivre plus tard la description des méthodes employées et des détails des expériences.

Le fait généralement admis qu'un volume donné d'oxygène sec, et renfermé dans un tube hermétiquement fermé, peut être entièrement transformé en ozone par le passage d'étincelles électriques, est erroné. Dans des expériences répétées avec des tubes de toute grandeur et de toute forme, on a trouvé que $\frac{1}{100}$ seulement de l'oxygène pouvait être converti en ozone (3).

Un plus grand effet a été obtenu, il est vrai, par une dé-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 606, 20 janvier 1859.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 233.
(3) Le calibre des tubes était-il assez fin? (A. W.)

charge obscure entre des fils de platine fins; mais encore dans ce cas la formation de l'ozone a des limites. Pour que l'expérience marche, il est nécessaire d'introduire dans le tube quelque substance qui puisse absorber l'ozone à mesure qu'il se produit, par exemple, une solution d'iodure de potassium. Après bien des essais, on a donné à l'appareil la forme d'un double U, renfermant à une des extrémités une solution d'iodure de potassium et une colonne de chlorure de calcium interposée entre cette solution et l'autre extrémité où les décharges ont été effectuées. Le chlorure de calcium a laissé passer l'ozone, mais a arrêté les vapeurs d'eau, de telle sorte que l'ozone formé dans l'oxygène sec a pu être absorbé continuellement. Ces recherches ne sont pas encore terminées, mais dans une expérience on a fait disparaître, par les décharges d'une bonne machine, continuées pendant vingt-quatre heures, le quart de l'oxygène contenu dans un tube de 10 centimètres cubes de capacité.

Lorsque l'oxygène est ainsi converti en ozone, on remarque une diminution de volume. La plus grande contraction a lieu à la suite de décharges obscures et s'élève à environ $\frac{1}{35}$ du volume du gaz. Les étincelles produisent moins d'effet que les décharges obscures. Lorsque l'appareil est exposé pendant un court espace de temps à la température de 250 degrés, de manière que l'ozone soit détruit, le gaz reprend, après le refroidissement, son volume initial. Cette observation prouve incontestablement que, si l'ozone est de l'oxygène allotropique, il possède une densité plus grande que l'oxygène. Des expériences en cours d'exécution démontrent que la densité de l'ozone formé par des décharges électriques est exprimée par un nombre plus grand encore que celui que les auteurs avaient déduit de leurs premières recherches, sur l'ozone obtenu par électrolyse.

Lorsqu'on met du mercure en contact avec de l'oxygène renfermant de l'ozone formé par des décharges électriques, le métal perd sa mobilité et devient apte à revêtir l'inté-

rieur du tube d'une couche miroitante. Ce changement dans l'état du mercure n'est pas accompagné d'une diminution de volume du gaz. Au contraire, lorsqu'on abandonne l'appareil à lui-même, le gaz éprouve une légère expansion qui s'élève à un peu plus de la moitié de la contraction qui avait accompagné la formation de l'ozone.

L'argent sec en feuilles ou en limaille détruit entièrement l'ozone préparé par électrolyse ou par l'électricité de la machine. Lorsqu'on fait passer un courant d'ozone électrolytique sur de l'argent en feuilles ou en limaille contenu dans un tube, le métal change d'aspect là où le gaz se met d'abord en contact avec lui; mais on ne constate aucune augmentation de poids sensible, quelle que soit la durée de l'expérience. Les résultats volumétriques sont semblables à ceux qu'on observe dans le cas du mercure.

L'arsenic détruit également l'ozone sec.

Beaucoup d'autres métaux, tels que l'or, le platine, le fer, le zinc, l'étain, etc., sont sans action sur l'ozone sec.

L'iode, mis en contact avec l'oxygène contracté par des décharges électriques, fait disparaître immédiatement la réaction de l'ozone, et se transforme en un corps solide jaune : aucun changement de volume n'accompagne cette réaction.

On sait que le peroxyde de manganèse et l'oxyde de cuivre possèdent la propriété de détruire l'ozone. Cette action n'a point de limite et ne donne point lieu à une augmentation de poids des oxydes, même après la destruction de 50 à 60 milligrammes d'ozone. Les mêmes oxydes mis en contact avec l'oxygène contracté par l'étincelle lui restituent son volume primitif.

Le gaz hydrogène, purifié et desséché avec soin, n'a éprouvé aucun changement de volume, ni par des décharges obscures, ni par l'étincelle.

Un semblable résultat négatif a été obtenu avec l'azote soumis à l'influence de décharges obscures; mais par l'ac-

tion de l'étincelle le gaz a subi un léger changement de volume, dont les auteurs s'occupent à étudier la cause.

Dans toutes les expériences décrites, les étincelles et décharges électriques ont toujours été obtenues avec la machine électrique ordinaire. Les décharges d'une bobine d'induction, quand même on les fait passer à travers deux bouteilles de Leyde, ne produisent que très-peu d'effet en ce qui concerne la formation de l'ozone. La chaleur qui accompagne toujours cette décharge, et sa tension relativement faible, expliquent suffisamment ce défaut d'énergie.

Au reste, tous les résultats obtenus par les auteurs confirment pleinement les expériences antérieures de l'un d'eux (M. Andrews), expériences qui avaient conduit à cette conclusion : qu'en aucun cas de l'eau n'est formée par la destruction de l'ozone, que ce corps soit préparé par l'électrolyse ou qu'il soit formé par des décharges électriques.

Sur l'oxydation du glycol et sur quelques sels de l'acide glyoxylique; par M. H. Debus (1).

On sait par les expériences de M. Wurtz (2) que le glycol, lorsqu'il s'oxyde sous l'influence de l'acide nitrique, se convertit en acides glycolique et oxalique, selon les équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + O^2 = \underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}} + H^2O \quad (3),$$

$$\underbrace{C^2H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + O^4 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + 2H^2O.$$

La formation de ces acides, dans ces circonstances, étant

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 717; 31 mars 1859.

(2) *Comptes rendus*, tome XLIV, page 1306. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 415.

(3) C = 12. H = 1. O = 16.

analogue à celle de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool, on peut présumer que l'acide oxalique bibasique offre, avec le glycol diatomique, des rapports analogues à ceux que présentent les acides gras avec les alcools correspondants. Mais l'alcool n'est point converti tout d'un coup en acide acétique : on sait que la formation de l'aldéhyde précède celle de cet acide. Qu'on enlève au glycol 2 ou 4 atomes d'hydrogène, on le convertira en une aldéhyde $C^2H^4O^2$ isomérique avec l'acide acétique, ou en une aldéhyde de la formule

$$C^2H^2O^2.$$

Or le glyoxal (1) formé par l'oxydation de l'alcool ordinaire offre précisément la composition exprimée par la dernière formule, et possède d'ailleurs les propriétés d'une aldéhyde. L'acide nitrique le convertit rapidement en acide oxalique. En conséquence le glycol, le glyoxal et l'acide oxalique ont entre eux les mêmes rapports que l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique :

C^2H^6O.	C^2H^4O.	$C^2H^4O^2$.
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.
$C^2H^6O^2$.	$C^2H^2O^2$.	$C^2H^2O^4$.
Glycol.	Glyoxal.	Acide oxalique.

Une autre relation entre le glycol et le glyoxal est celle-ci : tous les deux forment de l'acide glycolique, le premier par oxydation, le second par la fixation d'un atome d'eau.

On a traité du glycol étendu d'eau avec de l'acide nitrique fumant, à environ 30 degrés centigrades, et, aussitôt la réaction terminée, on a évaporé le liquide au bain-marie en consistance sirupeuse. Le résidu de l'évaporation renferme, comme l'a établi M. Wurtz, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique ; mais on y trouve aussi de l'acide glyoxylique

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 114.

et un corps qui se comporte, avec quelques réactifs, comme le glyoxal. Toutefois, faute de matière, on n'a pas pu établir l'identité de ce corps avec le glyoxal.

Voici la composition et les caractères des différents sels que forme l'acide glyoxylique, et qui n'ont pas encore été décrits:

Glyoxylate d'argent, $C^2HAgO^3 + H^2O$. — Poudre blanche cristalline obtenue par double décomposition avec le nitrate d'argent et le glyoxylate d'ammoniaque.

Glyoxylate de baryte, $C^2\overset{..}{H}BaO^3 + 2H^2O$. — On fait digérer à la température ordinaire de l'acide glyoxylique étendu avec du carbonate de baryte, jusqu'à ce que l'acide soit neutralisé, et on l'évapore dans le vide. A un certain degré de concentration, le liquide laisse déposer de petits cristaux de glyoxylate de baryte.

Lorsqu'on chauffe ce composé à 120 degrés, ou qu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il est partiellement décomposé en oxalate de baryte et en acide glycolique.

Le *glyoxylate de zinc*, $C^2Zn^2O^3 + 2H^2O$, constitue un précipité blanc cristallin qu'on obtient par double décomposition, avec une solution concentrée de glyoxylate de chaux et avec de l'acétate de zinc.

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau; il est aisément dissous par les acides acétique et chlorhydrique et par la potasse caustique. Les deux atomes d'eau ne peuvent pas en être séparés sans décomposition.

Glyoxylate d'ammoniaque, $C^2H(AzH^4)O^3$. — Ce sel a été préparé en précipitant une solution de glyoxylate de chaux avec une quantité équivalente d'oxalate d'ammoniaque et en évaporant dans le vide la solution filtrée. Il constitue de petits cristaux prismatiques, incolores et facilement solubles dans l'eau. La solution concentrée devient jaune lorsqu'on la fait bouillir ou qu'on l'évapore à 100 degrés. Elle forme immédiatement des précipités blancs cristallins avec le nitrate d'argent et l'acétate de plomb; avec le sulfate de cuivre seulement au bout de quelque temps.

D'après la composition de ce sel ammoniacal, la formule

de l'acide glyoxylique est $C^2H^2O^3$. C'est un fait digne de remarque que les autres sels de cet acide renferment un ou deux atomes d'eau qui ne peuvent pas en être séparés sans que le sel lui-même se décompose.

Le glyoxal, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique étendu, est converti en acide oxalique, et il se forme comme produit intermédiaire de l'acide glyoxylique :

Glyoxal.	$C^2H^2O^2$,
Acide glyoxylique.	$C^2H^2O^3$,
Acide oxalique.	$C^2H^2O^4$.

On n'a point démontré rigoureusement la présence du glyoxal parmi les produits d'oxydation du glycol, mais sa formation dans cette réaction peut être regardée comme très-probable. Le glyoxal est en effet aux acides glyoxylique et oxalique, qui prennent naissance tous deux par l'oxydation du glycol, ce que l'aldéhyde éthylique est à l'acide acétique. La relation qui existe entre l'acide glyoxylique et l'acide oxalique est la même que celle qui existe entre l'acide sulfureux et l'acide sulfurique :

$C^2H^2O^3$.	SH^2O^3.
Ac. glyoxylique.	Ac. sulfureux.
$C^2H^2O^4$.	SH^2O^4.
Ac. oxalique.	Acide sulfurique.

L'acide glyoxylique ressemble, à beaucoup d'égards, à l'acide formique. Comme ce dernier acide, il dégage de l'oxyde de carbone sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Le glyoxylate de chaux se dissout dans cet acide, et la solution, chauffée à 40 ou 50 degrés, dégage de l'oxyde de carbone sans noircir. A la fin de l'expérience, et quand la température du liquide s'est élevée, une petite quantité d'acide sulfureux apparaît.

Qu'on ajoute les éléments de l'eau à l'oxyde de carbone, on obtient de l'acide formique (Berthelot) ; de même on

pourrait concevoir la formation de l'acide glyoxylique par la fixation de l'eau sur le radical oxalyle,

$$CO + H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique}}.$$

$$C^2O^2 + H^2O = \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique}}.$$

Les deux acides se transforment facilement par l'oxydation, le premier en acide carbonique, le second en acide oxalique. On peut dire qu'il existe entre l'acide formique et l'acide carbonique la même relation qu'entre l'acide glyoxylique et l'acide oxalique :

$$CO + H^2O = \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique}}. \qquad C^2O^2 + H^2O = \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique}}.$$

$$CO + H^2O^2 = \underbrace{CH^2O^3}_{\text{Acide carbonique hydraté}}. \qquad C^2O^2 + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique}}.$$

Il est à remarquer cependant que l'acide glyoxylique est diatomique, tandis que l'acide formique est monobasique.

Quelques chimistes regardent l'acide glycolique comme bibasique. Mais cette vue ne s'accorde point avec la capacité de saturation de l'acide glycolique; car cet acide ne se combine qu'à un seul atome de base, et avant d'avoir découvert des glycolates de la forme $C^2H^2M^2O^3$, on n'est point autorisé à regarder l'acide glycolique comme bibasique et à le considérer comme l'acide acétique du glycol. C'est l'acide oxalique qui offre cette relation avec le glycol.

On pourrait considérer l'acide glycolique comme de l'acide acétique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par de l'eau oxygénée (1).

Acide acétique........ $C^2H^4O^2$,
Acide glycolique....... $C^2H^3(HO)O^2$.

(1) M. Kolbe a émis cette vue sur la constitution de l'acide glycolique. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIX, page 265. (A. W.)

Mais cette vue ne paraît pas fondée. Rappelons d'abord que l'acide glycolique dérive de la glycolide ($C^2H^2O^2$) par la fixation d'un atome d'eau. Si donc l'acide glycolique renfermait de l'eau oxygénée, la glycolide elle-même devrait en renfermer. Or il ne peut pas en être ainsi. En effet, lorsque le monochloracétate de potasse se décompose, il se forme, d'après M. Kekulé, de la glycolide et de l'acide glycolique (1), et si le sel pouvait être obtenu anhydre, il ne se formerait sans doute, dans cette réaction, que de la glycolide :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2ClO \\ K \end{matrix}\right\} O = ClK + C^2H^2O.O.$$

D'après ce mode de formation, la glycolide ne saurait renfermer de l'eau oxygénée. Elle contient le radical diatomique C^2H^2O, qui est combiné à de l'oxygène. Il en résulte que l'acide glycolique lui-même ne peut être envisagé comme de l'acide acétique dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par de l'eau oxygénée.

Le tableau suivant indique comment on peut faire dériver empiriquement de l'hydrure d'éthyle quelques-uns des composés qui ont été mentionnés dans ce travail :

Hydrure d'éthyle........	$C^2H^2H^2H^2$,
Aldéhyde.............	$C^2H^2H^2O$,
Glyoxal et glycolide......	$C^2H^2O\ O$,
Acide oxalique anhydre...	$C^2O\ O\ O$,
Alcool	$C^2H^2H^2H^2 + O$,
Acide acétique..........	$C^2H^2H^2O + O$,
Acide glyoxylique........	$C^2H^2O\ O + O$,
Acide carbonique........	$C^2O\ O\ O + O$,
C^2H^6O...............	$C^2H^2H^2H^2 + H^2O$,
Glycol.................	$C^2H^2H^2O + H^2O$,
Acide glycolique.........	$C^2H^2O\ O + H^2O$,
Acide oxalique..........	$C^2O\ O\ O + H^2O$.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIII, page 495.

Sur la basicité des acides. — Remarques à l'occasion du travail précédent; par M. Ad. Wurtz.

Qu'il me soit permis, à l'occasion du travail qu'on vient de lire, de présenter quelques remarques sur la basicité des acides, et en particulier sur la nature polyatomique des acides dont M. Debus a traité dans son intéressant Mémoire. L'opinion que je vais soutenir diffère en quelques points de celle à laquelle ce chimiste s'est arrêté lui-même. Cette divergence dans la manière d'interpréter les faits ne doit point étonner lorsqu'il s'agit de points aussi délicats de la science. Elle appelle une discussion approfondie à laquelle je ne me refuserai pas, pour mon compte, heureux de m'éclairer par les observations d'autrui.

Je constate d'abord que dans le tableau qui termine son travail, ce chimiste rapproche d'une part l'acide glyoxylique de l'acide acétique, et de l'autre les acides glycolique et oxalique du glycol. C'est l'opinion que j'adopte et que j'ai déjà exprimée en ce qui concerne les derniers acides (1). Les formules

$$C^2H^2H^2.\Theta,\ H^2\Theta,$$
$$C^2H^2\Theta.\Theta,\ H^2\Theta,$$
$$C^2\Theta\Theta.\Theta,\ H^2\Theta,$$

font ressortir l'analogie de structure moléculaire du glycol, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. Si le glycol est l'hydrate d'oxyde d'éthylène, l'acide glycolique est l'hydrate d'oxyde de glycolyle, et l'acide oxalique l'hydrate d'oxyde d'oxalyle. Les trois composés sont *diatomiques*, selon moi. M. Debus exprime une opinion différente en ce qui concerne l'acide glycolique. Il le regarde comme monobasique. Ici il s'agit de bien s'entendre sur les mots et de préciser le sens des termes acide polybasique et acide polyatomique. Pour ne point compliquer inutilement cet ex-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 466.

posé, bornons-nous à définir la notion d'un acide bibasique.

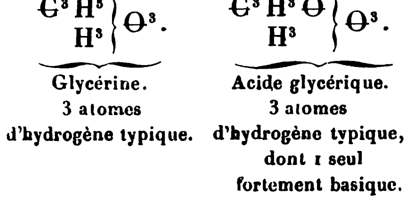
On a appelé bibasiques les acides aptes à saturer 2 équivalents de base, ou, si l'on veut, à échanger 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de métal. D'après cette définition, les acides bibasiques sont ceux qui possèdent une capacité de saturation double de celle des acides monobasiques. Mais les acides bibasiques possèdent, indépendamment de cette propriété, un certain nombre d'autres caractères qu'on peut résumer ainsi : existence de sels acides, de sels mixtes; d'éthers à 2 équivalents d'un radical alcoolique, d'éthers acides, d'éthers mixtes; d'acides anhydres formés par simple déshydratation (les acides monobasiques doublent leur molécule en se déshydratant); d'amides à 2 atomes d'azote (diamides), d'acides amidés, d'amides éthérées (améthanes); de chlorures à 2 atomes de chlore (dichlorures), etc. Sera réputé bibasique tout acide qui possède cet ensemble de caractères. A défaut de quelques-uns d'entre eux les autres feront loi. Un tel acide sera aussi diatomique, car le mot diatomique, appliqué aux acides exprime aussi cet ensemble de caractères que nous venons d'énumérer. Il a même une signification plus large que le mot bibasique. Il marque la complication moléculaire, l'état de condensation du type auquel appartient l'acide. Un acide diatomique appartient à un type deux fois condensé, il dérive du groupement diatomique $2H^2\Theta = \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$. Lorsque dans le groupe $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$ deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical acide diatomique, il en résulte un acide diatomique renfermant encore 2 équivalents d'hydrogène du type primitif. On peut appeler cet hydrogène « hydrogène typique. » Généralement il est fortement basique, c'est-à-dire qu'il peut s'échanger facilement contre un métal électro-positif. Mais il n'en est point toujours ainsi.

D'après ce qui précède, l'acide glycolique constitue évidemment un acide diatomique. Il dérive directement, par

oxydation, d'un alcool diatomique (glycol); il appartient au type diatomique $2\,H^2O$, il donne un chlorure diatomique $C^2H^2O\,Cl^2$ (Perkin et Duppa); il forme une anhydride (glycolide) en perdant simplement un atome d'eau, H^2O; il correspond à l'acide lactique, lequel est non-seulement diatomique, mais même bibasique, car on connaît des lactates $C^3H^4M^2O^3$, et il existe un éther lactique $C^3H^4(C^2H^5)^2O^3$. Avec le chlorure de glycolyle (chlorure d'acétyle chloré), on formera quand on voudra l'éther glycolique $C^2H^2(C^2H^5)^2O^3$. Quoi qu'il en soit, c'est un fait constant que l'acide glycolique ne peut échanger que 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de métal. Ce fait ne doit point nous surprendre. La capacité de saturation d'un acide, la facilité avec laquelle il échange son hydrogène basique contre un métal dépend, non-seulement du nombre d'équivalents d'hydrogène qu'il renferme en dehors du radical (hydrogène typique), mais encore de la nature de ce radical. A mesure que l'oxygène augmente dans le radical, celui-ci devient plus électro-négatif, et l'hydrogène typique devient de plus en plus hydrogène basique (électro-positif). Les exemples suivants vont faire comprendre cette pensée :

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\H^2\end{matrix}\right\}O^2,\qquad \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Glycol.	Acide glycolique.	Acide oxalique.
2 atomes d'hydrogène typique.	2 atomes d'hydrogène typique, dont 1 fortement basique.	2 atomes d'hydrogène typique, tous les deux fortement basiques.



$$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H^3\end{matrix}\right\}O^3.\qquad \left.\begin{matrix}C^3H^3O\\H^3\end{matrix}\right\}O^3.$$

Glycérine. 3 atomes d'hydrogène typique.

Acide glycérique. 3 atomes d'hydrogène typique, dont 1 seul fortement basique.

Ainsi l'acide glycérique, qui est triatomique, parce qu'il dérive d'un alcool triatomique, n'est, à proprement parler, que monobasique, parce qu'il ne peut échanger qu'un seul atome d'hydrogène contre un atome de métal.

Les acides phosphoreux $\left.\begin{matrix}P\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$, et cyanurique $\left.\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3$, qui sont triatomiques, parce qu'ils dérivent des chlorures triatomiques $P\,Cl^3$ et Cy^3Cl^3, ne peuvent échanger que 2 atomes d'hydrogène contre 2 atomes de métal.

Les considérations qui précèdent font voir que la capacité de saturation des acides pour les bases n'est point toujours en rapport avec leur complication moléculaire et leur nature polyatomique, et qu'il y a, dans certains cas, une distinction à faire entre les termes polyatomique et polybasique appliqués aux acides, le mot polybasique étant pris dans le sens le plus restreint du mot.

Un dernier exemple va faire comprendre l'utilité de cette distinction.

Selon moi, l'acide lactique est diatomique et bibasique; mais on sait qu'il n'échange que difficilement son second atome d'hydrogène contre un atome de métal. Il peut échanger ce second atome d'hydrogène contre un radical d'acide. L'acide benzolactique de MM. Strecker et Socoloff est, selon moi : $\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta\\C^7H^5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta^2$, l'acide lactique étant $\left.\begin{matrix}C^3H^4\Theta\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2$.

L'acide benzolactique est diatomique, mais il ne peut être que monobasique; il ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal.

En ce qui concerne l'acide glyoxylique, je serais tenté de le regarder comme monoatomique, et de le rattacher à l'acide acétique lui-même. Il peut dériver de ce dernier acide par une oxydation plus avancée du radical acétyle. Ces rap-

ports sont précisément exprimés par les formules que donne M. Debus :

Acide acétique....... $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\mathrm{H}^2\Theta + \Theta$,
Acide glyoxylique..... $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\Theta\,\Theta + \Theta$.

On peut les écrire :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3\Theta\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{C}^2\mathrm{H}\Theta^2\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

M. Debus a décrit des glyoxylates renfermant 2 atomes de métal. Ce fait paraît en contradiction avec l'idée qui vient d'être énoncée. Mais n'est-il pas possible de regarder ces sels comme basiques? Ils renferment tous de l'eau qui ne peut être chassée sans que le sel se décompose, et on ne connaît en réalité aucun glyoxylate renfermant $\mathrm{C}^2\mathrm{M}^2\Theta^3$. Au surplus, l'idée qui vient d'être énoncée au sujet de la constitution de l'acide glyoxylique est une pure hypothèse que j'énonce avec une réserve d'autant plus grande que la composition de l'acide glyoxylique est peut-être exprimée par la formule

$$\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4\Theta^4$$

que M. Debus a d'abord assignée à cet acide.

Je termine par une remarque concernant le tableau annexé au Mémoire de M. Debus. Il me semble que ce tableau énumère et réunit en une seule série des corps appartenant à deux séries distinctes. Réunir ces corps n'est point une faute, puisque les deux séries offre des points de contact; les disjoindre est peut-être un avantage, parce qu'on peut ainsi se rendre compte de nombreux cas d'isomérie.

Je rattache les corps dont il s'agit à deux séries différentes. L'une est la série de l'éthylène (gaz oléfiant), l'autre la série de l'éthyle.

L'éthylène $\mathrm{C}^2\mathrm{H}^4$ renferme deux atomes de carbone ; l'un est diatomique comme le carbone l'est dans l'oxyde de car-

bone (Couper) ; l'autre est tétratomique, comme il l'est dans le gaz des marais ou dans l'acide carbonique (Kekulé). Des six unités de combinaison ou d'affinité représentées par le groupe $Ꞓ^2$, deux sont échangées par le carbone lui-même. Il en reste quatre qui sont satisfaites par 4 atomes d'hydrogène. Mais le carbone diatomique montre une tendance à devenir tétratomique. Voilà pourquoi le gaz oléfiant tend à se combiner avec deux nouvelles molécules monoatomiques ou avec une molécule diatomique, ou, en d'autres termes, voilà pourquoi le gaz oléfiant est un radical diatomique. Il appartient au type mécanique $Ꞓ^2M^4$, dans lequel M représente une molécule monoatomique. Tous les éléments ou groupes d'éléments combinés au radical $Ꞓ^2M^4$, et qui se trouvent en dehors de ce radical composé, équivalent à deux atomes d'hydrogène. Les combinaisons ainsi formées appartiennent au type mécanique $Ꞓ^2M^6 = Ꞓ^2M^4.M^2$.

L'éthyle $Ꞓ^2H^5$ est un résidu qui n'existe point à l'état de liberté. Pour que les affinités du carbone tétratomique qu'il renferme soient satisfaites, il faut que ce groupe $Ꞓ^2H^5$ se combine à une molécule monoatomique. Les combinaisons éthyliques appartiennent par conséquent au type mécanique $C^2M^6 = C^2M^5.M$. Tous les éléments ou groupes d'éléments qui se trouvent en dehors du radical équivalent à un atome d'hydrogène.

On rappelle ici que :

$$\begin{array}{rl} Cl & \text{équivaut à } H, \\ Ꞓ^2H^5 & \text{équivaut à } H, \\ HƟ & \text{équivaut à } H, \\ (Ꞓ^2H^5)Ɵ & \text{équivaut à } H, \\ C^2H^3Ɵ^2 = (Ꞓ^2H^3Ɵ)Ɵ & \text{équivaut à } H, \\ Ɵ & \text{équivaut à } H^2. \end{array}$$

Type $C^2M^2M^2.M^2$		$C^2M^2M^2M$	.M	
RADICAL ÉTHYLÈNE.		RADICAL ÉTHYLE.		
....		$C^2H^2H^2H$	$.(C^2H^5)$	Éthyle libre.
....		$C^2H^2H^2H$	.H	Hydrure d'éthyle.
....		$C^2H^2H^2H$	.Cl	Chlorure d'éthyle.
$C^2H^2H^2.Cl^2$	Liqueur des Hollandais (1).	$C^2H^2H^2Cl$	.Cl	Chlorure de chloréthyle, chlorure d'éthylidène (Regnault, Ad. Wurtz, Beilstein).
$C^2H^2H^2.O$	Oxyde d'éthylène.........	$C^2H^2O\ H$	.H	Aldéhyde.
$C^2H^2H^2.(HO)^2$	Glycol..................	$C^2H^2H^2(HO)$	.(HO)	Inconnu (Geuther).
$C^2H^2H^2.\left\{ \begin{matrix} (C^2H^5O) \\ Cl \end{matrix} \right\}$	Chloréthyline du glycol inconnue...............	$C^2H^2H^2(C^2H^5O)$	.Cl	Chlorure dérivé de l'aldéhyde de MM. Wurtz et Frapolli.
$C^2H^2H^2.(C^2H^5)^2$	Diéthylglycol...........	$C^2H^2H^2(C^2H^5O)$	$.(C^2H^5O)$	Acétal. (Stas, A. Wurtz, Beilstein.)
$C^2H^2H^2.\left\{ \begin{matrix} (C^2H^3O^2) \\ Cl \end{matrix} \right\}$	Chloracétine du glycol (M. Simpson)...........	$C^2H^2H^2(C^2H^3O^2)$	Cl	Combinaison d'aldéhyde et de chlorure d'acétyle. (M. Simpson.)
$C^2H^2H^2.(C^2H^3O^2)^2$	Glycol diacétique.........	$C^2H^2H^2(C^2H^3O^2)$	$(C^2H^3O^2)$	Combinaison d'acide acétique anhydre et d'aldéhyde. (Geuther.)
—		—		
$C^2H^2O\ .O$	Glycolide, oxyde de glycolyle..................	$C^2H^2H^2H$	.HO	Alcool.
$C^2H^2O\ .(HO)^2$	Acide glycolique..........			
$C^2O\ O\ .H^2$	Glyoxal (hydrure d'oxalyle).	$C^2H^3O\ H$	.HO	Acide acétique.
$C^2O\ O\ .(HO)^2$	Acide oxalique.........	$C^2O\ O\ H$	.HO	Acide glyoxylique ?

(1) Les formules alignées représentent des combinaisons isomériques. Si dans ce tableau les C et les O ne sont pas barrés, cela tient à une circonstance typographique.

Dans ce tableau l'aldéhyde figure avec la formule

$$C^2 H^3 O.H$$

(hydrure d'acétyle.) Nous ferons remarquer que cette formule, qui exprime sans doute quelques réactions de l'aldéhyde, ne s'accorde pas avec d'autres propriétés de ce corps.

L'aldéhyde se combine à l'acide acétique anhydre (Geuther), elle se transforme en chlorure de chloréthyle sous l'influence du perchlorure de phosphore. Dans ces réactions elle se comporte plutôt comme un oxyde que comme un hydrure. On pourrait l'envisager comme dérivée de l'hydrure d'éthyle par la substitution de 1 atome d'oxygène diatomique à 2 atomes d'hydrogène, cette substitution portant sur 1 atome d'hydrogène du radical et sur l'hydrogène placé en dehors. Les formules suivantes font voir ces relations :

Hydrure d'éthyle.........	$C^2 H^2 H^2 H.H$
Chlorure d'éthyle.........	$C^2 H^2 H^2 H.Cl$,
Chlorure d'éthyle chloré (Chlorure d'éthylidène)..	$C^2 H^2 H^2 Cl.Cl$,
Aldéhyde................	$C^2 H^2 H^2 [O.O]$.

Ainsi l'aldéhyde pourrait être considérée comme un oxyde, un protoxyde dans lequel l'oxygène diatomique remplacerait non-seulement l'hydrogène typique de l'hydrure d'éthyle, mais empiéterait sur le radical lui-même. Telle est la signification de la formule

$$C^2 H^2 H^2 [O.O]$$

où l'on a posé $[O.O] = \Theta = 16$.

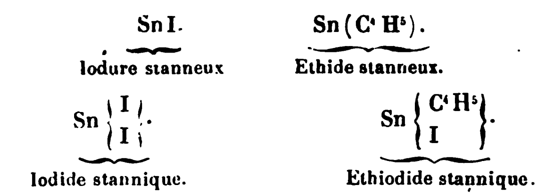
Remarques sur les combinaisons organométalliques;
par M. Frankland.

QUATRIÈME MÉMOIRE (1).

Dans un précédent Mémoire (2), l'auteur a décrit une nouvelle série de composés organiques renfermant de l'étain combiné avec les radicaux organiques, méthyle, éthyle et amyle. Le stannéthyle a principalement fixé son attention. L'iodure de ce radical a été préparé en faisant réagir l'étain sur l'iodure d'éthyle. Le stannéthyle lui-même a été obtenu par la réaction du zinc sur l'iodure ou sur le chlorure de ce radical.

Les composés précédents peuvent être envisagés comme analogues au proto-iodure et au bi-iodure d'étain.

Les formules suivantes font voir ces relations :



$$\underbrace{SnI.}_{\text{Iodure stanneux}} \qquad \underbrace{Sn(C^4H^5).}_{\text{Ethide stanneux.}}$$

$$\underbrace{Sn\left\{\begin{matrix} I \\ I \end{matrix}\right\}.}_{\text{Iodide stannique.}} \qquad \underbrace{Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\}.}_{\text{Ethiodide stannique.}}$$

Il était manifeste que cette manière d'envisager la constitution de ces corps recevrait un appui notable par la découverte du *binéthide stannique*, $Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$. Or ce corps existe. L'auteur en a déjà signalé la formation par suite de l'action de la chaleur sur le stannéthyle. Il l'obtient facilement et dans un grand état de pureté par l'action du zincéthyle sur l'iodure de stannéthyle.

Action du zinc-éthyle sur l'iodure de stannéthyle.—On a ajouté environ 60 grammes d'iodure de stannéthyle cristallisé, par petites portions, à une solution concentrée de zincéthyle dans l'éther, en ayant soin de maintenir un excès de

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 672; 3 mars 1859.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIX, page 224.

zinc-éthyle. Le liquide sirupeux ainsi obtenu soumis à la distillation a commencé à bouillir à 70 degrés centigrades; mais le thermomètre s'est élevé rapidement à 180 degrés centigrades. La majeure partie du liquide a passé entre 180 et 200 degrés, et de l'iodure d'étain solide, renfermant une petite quantité de zinc-éthyle, est resté dans la cornue. Le liquide distillé a été lavé avec de l'acide acétique étendu, séché sur du chlorure de calcium et soumis à une nouvelle distillation. La plus grande partie a passé à 181 degrés. Ce liquide est l'éthide stannique ou le binéthide d'étain, $Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$ et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$Sn(C^4H^5)I + Zn(C^4H^5) = Sn(C^4H^5)^2 + ZnI.$$

L'éthide stannique ou stannodiéthyle constitue un liquide incolore et limpide même à — 13 degrés; il possède une faible odeur éthérée, ressemblant à celle de l'oxyde de stannéthyle et une saveur légèrement métallique et non désagréable. Sa densité est de 1,187 à 23 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée de 8,021, ce qui correspond à une condensation en 2 volumes pour la formule

$$Sn(C^4H^5)^2.$$

Il bout à 181 degrés et distille sans altération, tandis que l'éthide stanneux se décompose à 150 degrés, principalement en étain et éthide stannique, réaction qui rappelle la décomposition de l'oxyde stanneux sous l'influence de la potasse. L'éthide stannique est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse bordée de bleu et émettant des fumées blanches d'acide stannique.

De même que le zinc-éthyle, le stannodiéthyle est incapable de se combiner à un élément électro-négatif sans perdre préalablement au moins 1 équivalent d'éthyle.

Lorsqu'on le traite avec de l'iode, celui-ci se dissout avec une couleur brune foncée qui disparaît peu à peu. Lorsqu'on ajoute de l'iode aussi longtemps que la couleur dispa-

raît et qu'on soumet le liquide à la distillation, il passe de l'iodure d'éthyle et il reste un iodure organométallique possédant une odeur très-irritante. Il est possible que ce corps soit identique avec l'iodure de distannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^2I$ de MM. Cahours et Riche ou qu'il constitue l'*iodotriéthide stannique*, $Sn^2(C^4H^5)^3I$.

L'éthide stannique ne décompose pas l'eau et n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré à froid; mais lorsqu'on chauffe, on observe un dégagement lent de gaz hydrure d'éthyle et il se forme un nouveau chlorure selon l'équation :

$$2\,Sn(C^4H^5)^2 + HCl = C^4H^5H + Sn^2(C^4H^5)^3Cl \text{ (1)}.$$

Action du zincométhyle sur l'iodure de stannéthyle.— En faisant réagir de l'iodure de stannéthyle cristallisé sur une solution de zincométhyle dans l'éther, on a obtenu l'*éthylométhide stannique* formé en vertu de la réaction suivante :

$$Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\} + Zn\,C^2H^3 = Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} + Zn\,I.$$

Ce corps constitue un liquide limpide, ressemblant beaucoup à l'éthide stannique en ce qui concerne ses propriétés physiques. Sa densité à 19 degrés est de 1,2319. Il ne se solidifie pas à — 13 degrés. Il bout entre 144 et 146 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée de 6,838.

Il est très-inflammable. Sous l'influence de l'iode il se transforme peu à peu en iodure de méthyle et en iodure de distannéthyle, selon l'équation

$$2\,Sn\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} + 3\,I = 2\,C^2H^3I + Sn^2\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\}.$$

(1) Ce chlorure, ainsi que l'iodure que M. Frankland nomme *iodotriéthide stannique*, sont des composés du sesquistannéthyle récemment décrit par M. Cahours (*Comptes rendus*, tome XLVIII, page 833; 25 avril 1859).
(A. W.)

L'iodure de distannéthyle (Löwig, Cahours et Riche) constitue un liquide oléagineux jaune-paille foncé, qui ne se solidifie pas à — 13 degrés et qui possède une odeur irritante d'huile de moutarde. Sa densité à 13 degrés est de 2,0329. Il entre en ébullition à 208 degrés, mais ne peut pas être distillé sans décomposition.

Lorsqu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique, l'éthylométhide stannique se décompose en formant un sel cristallisable et en dégageant un mélange de gaz hydrure d'éthyle et hydrure de méthyle.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure de mercurométhyle sur le zinc-éthyle, il s'accomplit une réaction exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{Hg(C^2H^3)I}_{\text{Iodure de mercurométhyle.}} + \underbrace{2Zn(C^4H^5)}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{Hg(C^4H^5)^2}_{\text{Ethide mercurique (mercurodiéthyle).}} + \underbrace{ZnC^2H^3}_{\text{Zincométhyle.}} + ZnI.$$

Un composé mixte de mercure, d'éthyle et de méthyle (éthylométhide mercurique) paraît se former lorsqu'on fait réagir le zincométhyle sur le chlorure de mercuréthyle HgC^4H^5, Cl. Cette réaction s'accomplit avec un vif dégagement de chaleur. Le produit ayant été distillé, on a recueilli une quantité notable d'un liquide passant entre 127 et 137 degrés. Soumis à l'analyse, ce liquide a donné des nombres voisins de ceux qu'exige la formule

$$Hg\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}.$$

Mais il paraît se décomposer par des distillations répétées et se résoudre graduellement en un mélange d'éthide et de méthide mercuriques :

$$2\left[Hg\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.\right] = Hg(C^4H^5)^2 + Hg(C^2H^3)^2.$$

Dans un Mémoire antérieur l'auteur a établi que la densité de vapeur du zinc-éthyle indique que sa vraie molécule est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Zn^2.$$

Il a voulu confirmer cette formule en préparant un composé organométallique renfermant à la fois de l'éthyle, du méthyle et du zinc $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Zn^2$. A cet effet, il a fait réagir du zinc sur un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle. Mais dans cette circonstance il ne s'est formé qu'un mélange de zinc-éthyle et de zincométhyle.

Zincométhyle. — Les expériences précédemment décrites ont nécessité l'emploi de quantités considérables de zincométhyle. L'auteur a cherché à rendre plus commode la préparation de ce composé en opérant, non dans des tubes de verre, mais dans le digesteur en cuivre, décrit par lui précédemment (1). Le zinc décompose rapidement l'iodure de méthyle en solution éthérée et l'on obtient, l'opération terminée, un liquide bouillant à environ + 51 degrés et spontanément inflammable à l'air. Mais ce liquide ne constitue point du zincométhyle pur. C'est un mélange d'éther et de zincométhyle qui a donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule

$$2\left[\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Zn^2\right] + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Tous les essais tentés pour séparer de ce mélange du zincométhyle pur ont échoué.

Il en a été de même lorsqu'on a opéré en présence de l'éther méthylique dont le point d'ébullition est pourtant

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 114.

situé si bas (— 21 degrés). Après avoir décomposé en présence de cet éther l'iodure de méthyle par le zinc, dans le digesteur en cuivre, on a obtenu un liquide bouillant à 43 degrés et dont la composition était exprimée par la formule

$$2\left[\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} Zn^2 \Bigg] + \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O^2.$$

C'était un mélange, peut-être une combinaison d'éther méthylique et de zincométhyle, dont il a été impossible de retirer ce dernier produit par distillation.

La préparation de zincométhyle à l'état de pureté ne réussit vraiment que lorsqu'on opère en petit dans des tubes de verre.

Action des acides sur le glycol; par M. Maxwell Simpson (1).

Le glycol employé dans ces expériences a été préparé d'après la méthode de M. Atkinson (2). Seulement au lieu de chauffer en vase clos le mélange de bromure d'éthylène, d'alcool et d'acétate de potasse, on les a chauffés dans un grand ballon mis en communication avec un réfrigérant de Liebig.

Action de l'acide sulfurique sur le glycol. — Sulfoglycolate de baryte. — L'acide sulfurique forme avec le glycol un éther acide qui donne un sel de baryte soluble. On prépare aisément ce composé en chauffant à 150 degrés un mélange de quantités équivalentes de glycol et d'acide sulfurique ($S^2H^2O^8$), ajoutant de l'eau et neutralisant par le carbonate de baryte. La solution barytique, évaporée en consistance de sirop, donne par refroidissement une masse solide blanche qui constitue le sulfoglycolate de ba-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 725; 24 mars 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 116.

ryte $\left.\begin{cases} C^4H^5O^2 \\ S^2O^4 \\ Ba \end{cases}\right\} O^4$ (1). Ce sel, analogue au sulfoglycérate de baryte de M. Pelouze, cristallise difficilement. Il est presque insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, mais il se dissout facilement dans l'eau. Il est un peu déliquescent; à 100 degrés il se décompose légèrement. L'acide sulfoglycolique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + S^2H^2O^8 = \left.\begin{cases} C^4H^5O^2 \\ S^2O^4 \\ H \end{cases}\right\} O^4 + H^2O^2.$$

Action de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique sur le glycol, chloracétine du glycol. — On a fait passer du gaz chlorhydrique sec dans un mélange de quantités équivalentes d'acide acétique et de glycol et on a fait chauffer le liquide pendant quatre heures au bain-marie dans un tube scellé. De l'eau ajoutée au produit de la réaction en a séparé une huile dense qui a été bien lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et distillée. Presque tout a passé entre 144 et 146 degrés. Ce liquide, qu'on peut nommer chloracétine du glycol, offre une composition représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 \atop Cl.$$

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HCl = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 4HO \atop Cl.$$

La chloracétine du glycol constitue un liquide incolore d'une densité de 1,1783 à 0 degré. Elle bout à 145 degrés et distille sans altération. Elle n'est pas décomposée par l'eau

(1) Le groupe $C^4H^5O^2 = C^4H^4.HO^2$ équivaut à 1 atome d'hydrogène.

froide; l'eau bouillante elle-même ne la décompose que difficilement : la potasse la dédouble en chlorure et en acétate. Probablement il se forme en même temps ou de l'oxyde d'éthylène ou du glycol. La chloracétine du glycol est isomérique avec un produit que l'auteur a obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde (1). Celui-ci diffère de la chloracétine par son point d'ébullition situé plus bas de 23 degrés et par cette circonstance qu'il est plus facilement décomposé par l'eau et par la potasse. Avec la potasse, le produit dérivé de l'aldéhyde donne du chlorure, de l'acétate et de la résine d'aldéhyde.

Quoi qu'il en soit, ces composés font partie de deux séries très-remarquables de corps isomériques renfermant les uns de l'éthyle (gaz oléfiant), les autres un groupe C^4H^4 (éthylidène) qu'on peut supposer être contenu dans l'aldéhyde et dans le chlorure d'éthylidène (2). Voici ces deux séries :

Série de l'éthylidène C^4H^4?

Aldéhyde	$C^4H^4O^2$
Chlorure d'éthylidène (A. Wurtz, Geuther)	$C^4H^4Cl^2$
Composé de M. Geuther (3)	$\left.\begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{cases}\right\} O^4$
Chloracétine d'éthylidène (Simpson)	$\left.\begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \end{cases}\right\} O^2$ Cl.
Composé de MM. Wurtz et Frapolli (4)	$\left.\begin{cases} C^4H^4 \\ C^4H^5 \end{cases}\right\} O^2$ Cl.
Acétal	$\left.\begin{cases} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{cases}\right\} O^4$

(1) Maxwell Simpson, *Comptes rendus*, 29 novembre 1858.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 140.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIV, page 231.
(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 147.

Série de l'éthylène C^4H^4.

Oxyde d'éthylène....................	$C^4H^4O^2$
Liqueur des Hollandais..............	$C^4H^4Cl^2$
Glycol diacétique....................	$\left.\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right.\right\} O^4$
Chloracétine du glycol (M. Simpson)....	$\left.\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right.\right\} O^2$ Cl.
Chloréthyline de glycol (inconnue)......	$\left.\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right.\right\} O^2$ Cl
Diéthylglycol	$\left.\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right.\right\} O^4$

L'amidon considéré comme une partie constituante de l'organisme animal; par M. T.-A. Carter (1).

Dès le mois d'août de l'année 1855 l'auteur a appelé l'attention des physiologistes sur la « grande diffusion des corpuscules d'amidon dans les tissus du corps humain. » Les premières observations qu'il a publiées à cet égard ayant soulevé des objections, il s'est appliqué à les répéter en s'entourant de toutes les précautions, en évitant avec le plus grand soin le mélange de substances étrangères et en employant les instruments et les réactifs de différentes personnes. Il communique aujourd'hui les résultats de toutes ces recherches, qui n'ont fait que fortifier l'opinion qu'il avait primitivement énoncée.

On rencontre des granules d'amidon dans les organes les plus divers du corps humain. La rate, les reins, le foie, le pancréas, la membrane muqueuse de la vessie, le tissu aréolaire du mésentère, le cerveau, etc., en renferment des

---

(1) *Edinburgh Medical Journal*; mars 1858.

quantités variables. On les rencontre quelquefois dans certaines sécrétions normales ou anormales, telles que le mucus bronchique, le mucus de la vessie, et l'urine; dans certains produits pathologiques, tels que le cancer et les dépôts de matière tuberculeuse.

Pour les découvrir dans un organe tel que la rate ou le rein, on commence par faire une incision très-nette dans cet organe et on racle ensuite doucement la surface fraîchement coupée de manière à en détacher une petite quantité d'une substance pulpeuse qu'on transporte sur une lame de verre. On y ajoute une goutte d'une solution aqueuse d'iode et puis on couvre la matière avec les lamelles de verre en usage pour les observations microscopiques, en exerçant une légère pression de manière à étendre la masse liquide jusqu'aux bords de la lamelle. Il est essentiel de ne pas en dépasser les bords : car les granules d'amidon possèdent une grande tendance à s'étendre au delà.

Il est important de faire cette recherche aussitôt que possible après la mort de l'individu; car les granules s'altèrent facilement et se dissolvent même par leur contact avec les matières albuminoïdes en décomposition.

Voici quels sont les caractères des corpuscules dont il s'agit : ils sont solides, incolores, transparents, très-réfringents, et possèdent une enveloppe extérieure d'une épaisseur variable. En ce qui concerne leur forme, ils présentent des différences qui permettent de les séparer en deux variétés. Les uns sont ovoïdes ou sphéroïdes, les autres se présentent sous la forme de sphéroïdes aplatis ou d'ovoïdes très-comprimés.

Les premiers possèdent un hile ponctué, linéaire ou stellé, situé à une extrémité du grand axe, s'ils sont ovoïdes, et entouré de stries concentriques ou ellipsoïdes. Examinés avec l'appareil de polarisation, ils présentent une croix noire formée de quatre rayons égaux dont le centre est le hile.

Les corpuscules de la seconde espèce, plus communs que les autres, offrent rarement les marques concentriques de ceux-ci; mais dans leur centre on aperçoit occasionnellement les contours de ce qu'on pourrait prendre pour un noyau. Un grand nombre de ces corpuscules ne possèdent pas de hile. Beaucoup d'entre eux montrent la croix noire, lorsqu'on les examine avec l'appareil de polarisation.

Le diamètre de ces granules est extrêmement variable. Ordinairement il est compris entre $\frac{1}{500}$ et $\frac{1}{1000}$ de pouce anglais; mais il peut varier de $\frac{1}{195}$ à $\frac{1}{12000}$.

En contact avec une solution aqueuse d'iode, ils prennent une teinte qui varie du bleu pur au bleu pourpre, au pourpre et quelquefois au pourpre rougeâtre et au lilas.

L'acide sulfurique les gonfle et finit par les dissoudre.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches hydrauliques (deuxième partie); **par M. Magnus** (1).

L'étude des veines liquides émises par des orifices circulaires, et tout spécialement l'étude des renflements qui s'y produisent sous l'influence d'un son musical, est l'objet principal de la deuxième partie des recherches hydrauliques de M. Magnus.

L'appareil qui a servi aux expériences est le même qui a été décrit dans la première partie de ces recherches;

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVI, page 1 (janvier 1859).

en particulier, toutes les précautions indiquées pour éviter l'agitation du liquide, le bruit dû à la chute de la veine, l'ébranlement du sol et des supports de l'appareil, étaient soigneusement prises dans chaque expérience (1). On peut ainsi obtenir, comme il a été dit dans la première partie, des veines sans renflements, parfaitement lisses, tranquilles et d'un diamètre continûment décroissant jusqu'au point où elles commencent à se résoudre en gouttelettes fines; à partir de ce point, le diamètre de la veine paraît augmenter. Mais si l'on produit un son musical au voisinage d'une pareille veine, les renflements décrits par Savart apparaissent immédiatement. Le son dû à la chute de la veine suffit à déterminer ce phénomène.

Savart prétend que la production de renflements dans une veine liquide ne peut être déterminée que par un son musical identique au son que la veine liquide produit elle-même par sa chute ou par un de ses harmoniques.

Cette assertion n'est exacte, d'après M. Magnus, que pour les veines qui s'écoulent sous l'influence d'une pression d'au moins 10 centimètres d'eau, et si l'intensité du son ne dépasse pas certaines limites, si par exemple le corps sonore est un diapason ordinaire ou un compteur électro-magnétique. Si le diapason a de grandes dimensions et est posé sur une grande caisse d'harmonie, il détermine des renflements, dans quelque rapport que soit le son qu'il rend avec le son naturel de la veine. D'ailleurs, si le son est médiocrement intense, il suffit toujours de mettre le corps sonore en contact immédiat avec le vase d'où s'écoule la veine pour déterminer la formation des renflements. Enfin si la pression est réduite à 2 ou 3 centimètres, cette dernière précaution est inutile.

Il suit de là évidemment que les vibrations sonores dans

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVII, pages 399 à 401.

ces expériences ne se transmettent pas à la veine liquide directement par l'air, mais indirectement par l'intermédiaire du vase d'où s'écoule le liquide. La prétendue condition assignée par Savart signifie simplement que le son propre de la veine est toujours dans un rapport simple avec le son du vase à écoulement, et que ce vase entre plus facilement en vibration sous l'influence d'un son identique au sien ou d'un de ses harmoniques que sous l'influence d'un son quelconque. En définitive, la cause de la formation des ventres se trouve dans les vibrations de l'orifice d'écoulement. Pour le démontrer directement, M. Magnus a pris pour orifice d'écoulement un trou circulaire pratiqué dans une mince plaque métallique fixée à l'extrémité d'un tube large de caoutchouc *non vulcanisé*, qui s'engageait lui-même dans une ouverture dont le fond du vase d'écoulement était percé ; cette plaque était d'ailleurs soutenue par des coussins non élastiques qui reposaient eux-mêmes sur un support indépendant du reste de l'appareil. Par suite de ces dispositions, il était impossible que les vibrations de la caisse se transmissent à l'orifice d'écoulement, et il a été impossible d'obtenir la production des renflements à l'aide d'un son musical. Au contraire, dès que la plaque où se trouvait l'orifice a été mise en communication avec le réservoir ou ceux de ses supports par l'intermédiaire d'une tige en bois, les renflements se sont produits sous l'influence de tout son qui a mis les parois du réservoir en vibration.

L'intensité du son influe sur la distance de l'orifice à partir de laquelle les renflements deviennent sensibles. Cette distance diminue à mesure que l'intensité augmente.

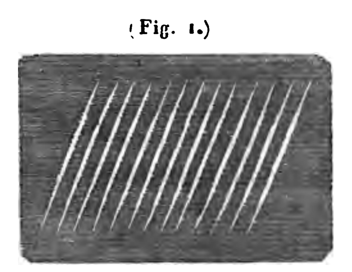
La présence d'un tube d'écoulement n'empêche pas les renflements de se former, mais ils sont moins nettement accusés.

Savart a démontré que lorsque les renflements se forment, la veine liquide devient discontinue et se compose d'une

succession de gouttes distinctes qui varient de forme à mesure qu'elles tombent. M. Magnus a confirmé de bien des manières la démonstration de Savart. Il suffit, par exemple, d'introduire dans la veine un fil ou une plaque mince que l'on tient à la main; dans la partie cylindrique on a la sensation d'une pression uniforme, on a celle d'une oscillation continuelle dans la partie où les renflements sont visibles. On peut encore approcher de la veine la flamme d'une bougie : elle demeure immobile au voisinage de la partie cylindrique et s'agite au voisinage des renflements. La flamme du gaz, plus mobile que celle d'une bougie, peut être légèrement déviée de haut en bas par la partie cylindrique de la veine, mais cette déviation est toujours très-faible.

Mais ce sont surtout les procédés optiques qui conviennent pour manifester la discontinuité d'une veine à renflements. Si, par exemple, on fait réfléchir en un point de la veine les rayons d'une lampe, et qu'on reçoive ensuite les rayons réfléchis sur un miroir tournant, on aperçoit, lorsque le point éclairé est situé dans les régions de la veine où sont les renflements, l'apparence représentée *fig.* 1, qui té-

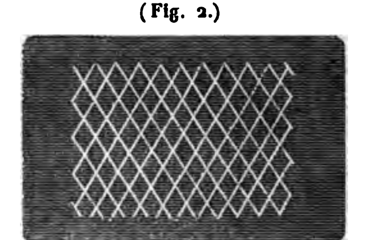
(Fig. 1.)



moigne bien de la discontinuité de la veine. Si, au lieu de faire tourner le miroir autour d'un axe, on lui donne à la main un mouvement rapide de va-et-vient, on a l'apparence représentée *fig.* 2, qui n'est pas moins caractéristique. Même lorsque le point éclairé de la veine se trouve au-dessus des renflements, le miroir tournant indique que la veine

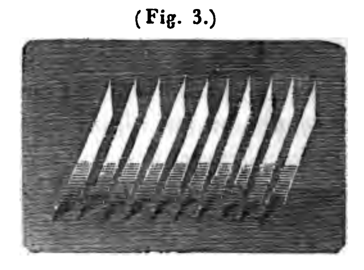
n'est pas continue ou du moins que son diamètre varie de

(Fig. 2.)



grandeur par une série d'oscillations très-rapides. On a, en effet, l'apparence de la *fig.* 3 qui ne diffère de la *fig.* 1

(Fig. 3.)



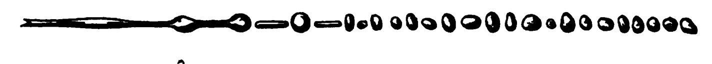
que par l'élargissement des lignes inclinées qui la composent. Ainsi se trouvent confirmées les conséquences que Savart avait déduites d'un procédé d'observation tout différent.

Ni l'un ni l'autre de ces deux procédés ne fait connaître la forme des masses discontinues dont la veine se compose. M. Magnus a pensé qu'il obtiendrait cette connaissance en éclairant la veine à l'aide d'une étincelle électrique; mais il n'a pu voir ainsi qu'une série d'images distinctes de l'étincelle dues à la lumière réfléchie régulièrement par les gouttes d'eau; la lumière diffusée, qui aurait permis de discerner la forme des gouttes, s'est trouvée beaucoup trop faible. Il a, au contraire, obtenu des résultats très-satisfaisants en regardant la veine liquide à travers une fente étroite animée d'un mouvement très-rapide. La fente dont M. Magnus s'est servi était une fente d'un millimètre de

large pratiquée suivant toute la longueur d'un des rayons d'un écran circulaire de 25 centimètres de diamètre. L'écran faisait vingt à vingt-cinq tours par seconde, de façon qu'on ne voyait la veine à chaque révolution de l'écran que pendant $\frac{1}{19500}$ à $\frac{1}{15600}$ de seconde. Il était donc nécessaire de fortement éclairer la veine pour les expériences.

Si l'on observe à l'aide de cet artifice une veine parfaitement lisse et continue, dans laquelle il n'y a pas de ventres visibles, le diamètre de la veine paraît varier d'une manière continue jusqu'en un point α, *fig.* 4, situé à quelque dis-

(Fig. 4.)



tance du point β où la veine commence à se troubler. Entre ces deux points la veine présente une série de renflements et de rétrécissements alternatifs. Au delà de β elle se montre divisée en gouttes distinctes, irrégulièrement variables de forme et de grosseur et qui paraissent se suivre sans aucun ordre déterminé. La division de la veine se fait donc comme l'a indiqué M. Plateau dans la seconde partie de ses *Recherches sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur.*

Sur une veine à renflements, la fente tournante ne suffit pas à faire discerner les variations de diamètre que le miroir tournant constate dans la partie en apparence lisse, ce qui démontre que ces variations sont très-faibles ; mais elle fait très-bien reconnaître la constitution de la veine dans la région où les renflements sont visibles et même un peu au-dessus. Elle montre d'abord une série de renflements séparés par des étranglements qui deviennent de plus en plus déliés jusqu'au point β, *fig.* 5, où se manifeste le premier renflement visible à l'œil nu. A partir de ce point la veine est discontinue et se montre formée d'une série de grosses

gouttes, séparées par de fines gouttelettes. Les grosses

(Fig. 5.)

β

gouttes sont des sphéroïdes de forme variable, aplatis dans les portions renflées de la veine, et allongés verticalement dans les portions intermédiaires aux renflements. Les gouttelettes fines sont trop petites pour qu'il soit possible de constater leurs variations de forme, si elles en éprouvent. Ainsi la vue directe confirme toutes les conclusions que Savart avait déduites d'un procédé d'observation assez indirect.

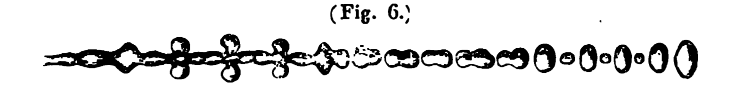
Le mécanisme de la transformation de la veine en une serie de gouttes sous l'influence des vibrations de l'orifice d'écoulement est d'ailleurs facile à comprendre. Ces vibrations agissent pour accélérer et retarder alternativement la vitesse d'écoulement de l'eau; et comme ces alternatives se succèdent à des intervalles réguliers, la durée totale de l'écoulement peut se décomposer en une série d'intervalles égaux dans lesquels il s'écoule alternativement une masse plus ou moins grande de liquide. De là des inégalités de diamètre, régulièrement distribuées sur la veine dès son origine, qui conduisent à sa résolution en deux séries de gouttes de diamètres inégaux alternant l'une avec l'autre. Quant aux gouttelettes très-fines qui, vers le bas de la veine, se répandent latéralement dans tous les sens, elles sont dues, sans doute, aux ébranlements irréguliers auxquels il est impossible de soustraire entièrement une veine.

La direction suivant laquelle la veine est lancée n'exerce pas d'influence essentielle sur les phénomènes. Les descriptions et les figures précédentes se rapportent à des veines lancées verticalement de haut en bas; mais elles s'appliqueraient, à peu de chose près, à des veines lancées obliquement ou même verticalement de bas en haut. Dans ce der-

nier cas seulement l'alternance des grosses gouttes et des gouttelettes fines est moins régulière. Dans une veine lancée obliquement il arrive quelquefois, comme l'a fait remarquer Savart, que les gouttes de la portion discontinue ne suivent pas toutes le même chemin et que la veine paraît s'épanouir en une gerbe. Le phénomène a lieu lorsque les vibrations de l'orifice ne sont pas parfaitement normales à son plan; la composante tangentielle de ces vibrations détermine une oscillation de la veine qui suffit à disperser les gouttes de la portion discontinue dans diverses directions. Cette composante tangentielle des vibrations peut être immédiatement perçue, si la plaque portant l'orifice d'écoulement se trouve à l'extrémité d'un tube flexible que l'on tient à la main.

Les veines émises par un orifice polygonal sont parfaitement continues dans la région où elles présentent les apparences régulières si remarquables décrites et expliquées par M. Magnus dans son précédent Mémoire, mais dans la région où elles paraissent se troubler elles sont formées, comme les veines des orifices circulaires, de masses discontinues. Les masses ont d'abord l'apparence d'un groupe de gouttes qui rappelle la forme générale de la veine, mais elles prennent par degrés une figure presque exactement sphérique, ainsi qu'on le voit *fig.* 6.

(Fig. 6.)



Sur l'absorption de la lumière par les cristaux;
par M. Otto Hagen (1).

On doit à M. Babinet la remarque intéressante que dans les cristaux biréfringents qui absorbent inégalement

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVI, page 33; janvier 1859.

les deux rayons dans lesquels se divise le rayon incident, le rayon le plus fortement absorbé est celui qui a la moindre vitesse de propagation. D'après cette règle, le rayon ordinaire serait le plus fortement absorbé dans les cristaux à un axe négatifs ; l'inverse aurait lieu dans les cristaux à un axe positifs.

D'assez nombreuses exceptions à cette règle ont été signalées depuis quelques années. Ainsi M. Haidinger a reconnu que l'ordre des coefficients d'absorption des deux rayons n'était pas le même dans la variété jaune et dans la variété bleue du béryl, qui sont cependant toutes deux négatives (1). M. Beer a trouvé que le bichromate de potasse, la cyanite et certaines variétés de topaze s'écartent de la règle de M. Babinet, et, ce qui est plus remarquable, que l'idocrase et l'acétate de cuivre suivent la règle quand la lumière incidente est homogène et bleue, et qu'ils s'en écartent quand la lumière incidente est homogène et jaune, orangée ou rouge (2). Enfin M. Grailich a découvert une nouvelle exception dans les variétés colorées d'apatite (3). Néanmoins, dans le plus grand nombre des cas, la règle en question est confirmée.

Parmi ces divers observateurs, un seul, M. Beer, a fait usage des couleurs homogènes du spectre et a pris quelques mesures photométriques; mais ces mesures n'ont eu pour objet qu'un seul cristal, la cordiérite, et une seule espèce de lumière, la lumière rouge. Le travail de M. Hagen est le premier dans lequel l'étude du polychroïsme soit ramenée à ses véritables éléments, c'est-à-dire à la détermination des coefficients d'absorption relatifs aux diverses couleurs homogènes et aux principales directions qu'on peut considérer dans un cristal. La méthode suivie par cet observa-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXV.
(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXII.
(3) *Krystallographisch-optische Untersuchungen*, page 56.

teur a consisté à polariser par un prisme de Nicol un faisceau de lumière homogène pour le recevoir sur un spath et ensuite sur la lame cristalline étudiée dont la section principale est parallèle à celle du spath, puis à faire tourner le prisme de Nicol polariseur jusqu'à ce que l'image ordinaire et l'image extraordinaire devinssent égales. α désignant alors l'angle de la section principale du spath avec le plan de polarisation de la lumière incidente, $1-\omega$ et $1-\eta$ les coefficients d'absorption du rayon ordinaire et du rayon extraordinaire, il est facile de voir que l'on avait

$$\omega \cos^2 \alpha = \eta \sin^2 \alpha,$$

et par suite

$$\frac{\omega}{\eta} = \cot^2 \alpha.$$

La méthode ne donne donc que le rapport des intensités des deux rayons transmis par la plaque et non leurs intensités absolues. Elle est d'ailleurs susceptible d'une grande précision quand on l'applique avec des soins convenables.

Il est premièrement nécessaire que la lumière homogène avant d'arriver sur le prisme de Nicol, qui la polarise, soit reçue sur une surface qui la diffuse d'une manière uniforme. Cette uniformité a été obtenue par M. Hagen à l'aide de l'artifice suivant. Un peu en avant de l'ouverture dont on devait apercevoir la double image, on disposait un disque de carton mobile autour d'un axe passant par son centre et portant sur sa circonférence une bordure de papier huilé d'environ 2 centimètres de largeur; on donnait au disque une position telle, que la lumière ne pût arriver sur l'ouverture qu'en traversant une portion du papier huilé, et en imprimant au disque un mouvement de rotation on obtenait un éclairement à l'ouverture parfaitement uniforme, l'effet des irrégularités du papier se compensant de lui-même par suite de la persistance des impressions lumineuses sur la rétine.

L'ouverture dont il s'agit avait la forme d'un rectangle allongé d'une longueur telle, que lorsque la section principale du spath était perpendiculaire au grand côté, les deux images ne fussent séparées que par un très-petit intervalle. Il résultait de là qu'en tournant plus ou moins le spath on pouvait amener les deux images au contact l'une de l'autre, et l'on sait combien cette condition est essentielle à l'exactitude de l'appréciation de l'égalité d'éclairement de deux surfaces.

Enfin la lumière homogène était fournie par un spectre pur obtenu à l'aide d'une disposition un peu différente de la disposition ordinaire. Les rayons solaires, réfléchis par un héliostat sur une fente étroite, traversaient, avant d'arriver au prisme, une deuxième fente séparée de la précédente par un intervalle de 1 mètre. Le prisme recevait donc un faisceau délié, très-sensiblement parallèle, et il était inutile d'employer une lentille pour obtenir un spectre pur. Il suffisait de s'éloigner de 7 à 8 mètres du prisme pour apercevoir treize des principales raies de Fraunhofer. Cet arrangement donne un spectre moins pur et moins intense que l'arrangement ordinaire, mais il n'exige pas que l'incidence des rayons sur le prisme soit celle du minimum de déviation, et il est possible, en conséquence, d'amener tour à tour sur l'appareil photométrique les divers rayons du spectre par une simple rotation du prisme, sans que cette rotation altère la pureté des couleurs. Une fente étroite placée en avant de l'appareil photométrique isolait une portion restreinte du spectre. Pour la définir exactement par sa longueur d'ondulation, on la recevait après chaque expérience sur un miroir plan métallique qu'on interposait entre la dernière fente et l'appareil photométrique, de manière à la faire tomber sur la lunette d'un théodolite devant l'objectif de laquelle se trouvait une fente de $0^{mm},3221$ de largeur. On mesurait la déviation de la troisième frange obscure produite par la diffraction, ou plutôt le double de

cette déviation, le fil vertical de la lunette du théodolite étant successivement amené en coïncidence avec le milieu de la troisième frange obscure de droite et de la troisième frange obcure de gauche. φ étant l'angle compris entre les deux positions correspondantes de l'axe de la lunette, b la largeur de la fente placée devant l'objectif, λ la longueur d'ondulation, on avait la formule connue

$$\lambda = \frac{b}{3} \sin \frac{\varphi}{2}.$$

M. Hagen s'est d'abord occupé de vérifier la loi générale de l'absorption, en vertu de laquelle les intensités décroissent en progression géométrique lorsque les épaisseurs traversées croissent en progression arithmétique. Chacun des coefficients ω et η étant supposé satisfaire à cette loi, leur rapport $\frac{\omega}{\eta}$ devait aussi varier suivant une progression géométrique croissante ou décroissante, et la méthode permettait de le vérifier. M. Hagen n'a obtenu de résultats concordants qu'en réduisant successivement dans divers rapports l'épaisseur d'une lame cristalline donnée, de manière à conserver toujours l'une des faces primitives à laquelle il rendait l'autre bien parallèle; mais en opérant ainsi, l'accord de l'expérience et de la formule théorique a été complet. Voici, par exemple, les nombres obtenus avec le cyanoferrure rouge de potassium :

Epaisseur de la lame.	Valeur de $\frac{\omega}{\eta}$.	Valeur calculée de $\frac{\omega}{\eta}$ pour une lame d'épaisseur égale à l'unité.
mm	mm	mm
7,83	21,820	1,482
3,17	3,421	1,475
0,95	1,482	1,513
	Moyenne.....	1,490

La détermination des variations que la variation de la

longueur d'ondulation apporte dans les valeurs de $\frac{\omega}{\eta}$ est le second point dont se soit occupé M. Hagen. Il a expérimenté sur le cyanoferrure rouge de potassium, la topaze enfumée, la cordiérite, la topaze jaune, la cyanite et des tourmalines de diverses couleurs. Il résume de la manière suivante les résultats qu'il a obtenus après avoir rapporté les données numériques de deux expériences seulement, toutes deux relatives à des plaques de cyanoferrure rouge de potassium diversement taillées par rapport aux axes :

1°. L'expression $\frac{\omega}{\eta}$ est une *fonction continue* de la longueur d'ondulation.

2°. Dans chacun des cristaux observés cette fonction a présenté soit un maximum, soit un minimum.

3°. De part et d'autre du maximum ou du minimum les variations de la fonction paraissent symétriques. En d'autres termes, si le maximum ou le minimum répond à la valeur particulière λ de la longueur d'ondulation, des valeurs égales de la fonction correspondent aux longueurs d'ondulation $\lambda - a$ et $\lambda + a$.

4°. La position du maximum ou du minimum dépend de la situation de la plaque par rapport aux axes de cristallisation.

5°. La grandeur absolue du maximum ou du minimum dépend des mêmes circonstances.

6°. D'après la variabilité de la fonction $\frac{\omega}{\eta}$ il est probable que dans les cristaux qui font exception à la loi de Babinet l'exception n'est relative qu'à une partie des couleurs du spectre.

Mémoire sur les rapports de la torsion et du magnétisme;
par M. Wiedemann (1).

On sait que dans un Mémoire dont ces *Annales* ont publié un extrait (2), M. Wiedemann a démontré qu'il y a entre le magnétisme et la torsion une influence réciproque; en d'autres termes, que si la torsion modifie l'état magnétique d'un barreau aimanté, l'aimantation modifie la torsion d'un barreau tordu. Il s'est proposé, dans un nouveau travail, de déterminer plus exactement les rapports qui existent entre ces deux ordres de phénomènes, si différents en apparence.

M. Wiedemann s'est servi d'un appareil qui permettait de mesurer avec la même exactitude les torsions temporaires d'un fil de fer ou d'acier produites par l'action de poids connus, et les torsions permanentes qui subsistent après que ces poids ont cessé d'agir. Les deux angles étant d'ordres très-différents de grandeur, les procédés de mesure différaient beaucoup. Pour la mesure des torsions temporaires, le fil portait à sa partie inférieure, par l'intermédiaire d'une courte tige d'acier, un disque de laiton de 140 millimètres de diamètre divisé en degrés et tournant au-devant d'un repère fixe : ce même disque servait à produire les torsions à l'aide d'un fil de soie qui s'enroulait dans une gorge pratiquée sur son contour. Pour la mesure des torsions permanentes le fil portait, un peu au-dessus du disque dont il vient d'être question, un miroir étamé dans lequel on observait l'image d'une règle divisée.

Avec cet appareil, M. Wiedemann a non-seulement étudié l'influence réciproque du magnétisme et de la torsion, mais il a cherché à comparer les lois de la torsion avec celles de l'aimantation, et à déterminer l'action que les chocs, les élévations de température exercent sur l'un et

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CII, page 161 ; février 1859.
(2) 3e série, tome LIII, page 379.

l'autre de ces phénomènes. Il est ainsi parvenu à établir entre l'aimantation et la torsion une analogie extraordinaire, qui se soutient jusque dans les plus petits détails. Il l'a résumée dans le tableau suivant, qui présente d'une manière comparative les lois de la torsion et celles de l'aimantation, telles qu'elles résultent tant des expériences d'autres observateurs, que des faits rapportés dans le Mémoire dont nous rendons compte et dans deux Notes précédemment publiées sur l'influence que la température et la torsion exercent sur le magnétisme. Pour distinguer ces diverses origines, nous ferons suivre de la lettre (*c*) l'énoncé des faits connus antérieurement aux travaux de M. Wiedemann ; nous désignerons par (I) les lois établies dans la première publication de M. Wiedemann sur le magnétisme des barreaux d'acier (1), par (II) les lois établies dans sa deuxième Note relative aux rapports du magnétisme avec la température et par la torsion (2), et par (III) les lois établies dans le Mémoire actuel.

TORSION.	MAGNÉTISME.
1. Les torsions *temporaires* d'un fil tordu pour la première fois par des poids croissants croissent plus rapidement que les poids (*c*).	1. Les magnétismes *temporaires* d'un barreau aimanté pour la première fois par des courants d'intensité croissante croissent plus rapidement que les intensités de ces courants (III).
2. Les torsions *permanentes* croissent beaucoup plus rapidement que les torsions temporaires (*c*). M. Wertheim, qui a le premier constaté ces deux lois, a observé que lorsque la torsion devient très-considérable, elle croît un peu moins rapidement que le poids qui la produit.	2. Les magnétismes *permanents* croissent beaucoup plus rapidement que les magnétismes temporaires (III). Cette loi et la précédente ne conviennent qu'à des courants de faible intensité. On sait au contraire que lorsque les courants sont d'une grande intensité, l'aimantation temporaire ou permanente croît moins vite que l'intensité et tend vers un maximum.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome L, page 188.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIII, page 379.

3. Pour détruire la torsion permanente d'un fil, il suffit d'une force très-inférieure à celle qui a produit cette torsion (III).

3. Pour détruire l'aimantation permanente d'un barreau, il suffit d'un courant beaucoup moins intense que celui qui a produit cette aimantation (I).

4. Si l'on répète plusieurs fois la torsion et la détorsion, l'accroissement des torsions permanentes devient moins rapide et tend à être simplement proportionnel aux poids. Les torsions permanentes qui correspondent à de faibles poids sont plus fortes que celles d'un barreau tordu pour la première fois (III).

4. Si l'on aimante et désaimante plusieurs fois le même barreau, l'accroissement de son magnétisme permanent devient moins rapide et tend à être simplement proportionnel à l'intensité. Le magnétisme permanent qui correspond à un courant faible est un peu plus faible que lorsque le barreau est aimanté pour la première fois (III).

5. Si l'on tord et détord plusieurs fois un même fil par l'action des mêmes poids G et G_1, agissant successivement en sens contraire, le maximum de torsion permanente dû à l'action du poids G diminue, et le minimum dû à l'action contraire du poids G_1 augmente (III).

5. Si l'on aimante et désaimante plusieurs fois le même barreau par l'action des mêmes courants J et J_1, agissant successivement en sens contraire, le magnétisme permanent dû à l'action du courant diminue un peu, et le magnétisme permanent qui demeure après l'action du courant J_1 augmente (III).

6. Si l'on fait agir sur le fil des poids plus forts que les poids G et G_1 qui viennent d'être définis, le fil se comporte comme s'il était tordu pour la première fois (III).

6. Si l'on fait agir sur le barreau des courants plus forts que les courants J et J_1 qui viennent d'être définis, le barreau se comporte comme s'il était aimanté pour la première fois (III).

7. Un fil tordu, qui a perdu sa torsion permanente sous l'action de la force G, n'éprouve aucune torsion lorsque la force agit de nouveau sur lui contrairement à la torsion primitive (III).

7. Un barreau aimanté, qui a été désaimanté par l'action d'un courant J, n'éprouve aucune aimantation lorsque le courant J agit de nouveau sur lui en sens contraire de l'aimantation primitive (III).

8. Si un fil qui possède la torsion permanente A, est amené par l'action d'une force *b* à posséder la torsion B, et ensuite par l'action d'une force *c*

8. Si un barreau qui possède le magnétisme permanent A est amené par l'action d'un courant *b* à prendre le magnétisme permanent B, et en-

contraire à *b* ramené à la torsion C, comprise entre A et B, il faut pour lui rendre la torsion B faire agir de nouveau la force *b* tout entière. Dans cet énoncé on peut supposer A nul et B indifféremment plus grand ou plus petit que A (III).

9. Tout ébranlement d'un fil pendant l'action d'un poids tordant augmenté la torsion *temporaire* due à ce poids (III).

10. La torsion *permanente* qui subsiste après que la force de torsion a cessé d'agir diminue au contraire par un ébranlement mécanique (III).

11. Un fil tordu et ensuite détordu peut, sous l'influence d'un ébranlement mécanique, gagner ou perdre de la torsion, selon la grandeur de la détorsion qui a suivi la torsion primitive (III).

12. La torsion permanente d'un fil de fer est diminuée par l'aimantation ; cette diminution croît d'ailleurs moins vite que l'aimantation (II).

13. Plusieurs aimantations successives dans le même sens produisent un effet à peine supérieur à celui de la première aimantation. Au contraire, une aimantation contraire à la première détermine une nouvelle et considérable diminution de la torsion (II).

14. Si un fil tordu a été détordu par des aimantations successives de sens contraire autant que cela est

suite par l'action d'un courant *c* contraire à *b* ramené au magnétisme C, compris entre A et B, il faut pour lui rendre le magnétisme B faire agir de nouveau le courant *b* tout entier. Dans cet énoncé on peut supposer A nul et B indifféremment plus grand ou plus petit que A (III).

9. Tout ébranlement d'un barreau pendant l'action d'un courant augmente le magnétisme *temporaire* dû à ce courant (*c*).

10. Le magnétisme *permanent* qui subsiste après qu'un courant a cessé d'agir diminue au contraire par un ébranlement mécanique (*c*).

11. Un barreau aimanté et ensuite désaimanté peut, sous l'influence d'un ébranlement mécanique, voir son magnétisme augmenter ou diminuer, selon la grandeur de la désaimantation qui a suivi l'aimantation primitive (III).

12. Le magnétisme permanent d'un barreau d'acier est diminué par la torsion ; cette diminution croît d'ailleurs moins rapidement que la torsion (II).

13. Plusieurs torsions successives de même sens produisent sur le magnétisme d'un barreau aimanté un effet à peine supérieur à celui de la première torsion. Au contraire, une torsion contraire à la première détermine une nouvelle et considérable diminution du magnétisme (II).

14. Si un barreau aimanté a été désaimanté par des torsions successives de sens contraire autant que cela

possible par ce moyen, toute aimantation nouvelle d'un certain sens produit un accroissement et toute aimantation contraire une diminution de torsion (III).

15. Un fil tordu et ensuite partiellement détordu perd, lorsqu'on l'aimante, une beaucoup moindre partie de sa torsion qu'un fil tordu ordinaire. Si on le détord encore davantage, une aimantation faible produit un accroissement de torsion qui n'augmente avec la grandeur de l'aimantation que jusqu'à un maximum déterminé et ensuite diminue. Ce maximum est d'autant plus éloigné, que la détorsion primitive a été plus forte. Il peut même arriver qu'il disparaisse (III).

16. Si un fil est aimanté pendant qu'il est soumis à l'action d'un poids qui le tord, une faible aimantation augmente sa torsion et une forte aimantation la diminue (III).

17. Un fil tordu à la température ordinaire perd une partie de sa torsion permanente lorsqu'on l'échauffe, et répare une partie de sa perte lorsque ensuite il se refroidit. Ces changements sont d'autant plus marqués, que la torsion primitive est plus forte. Après plusieurs alternatives d'échauffement et de refroidissement, le fil arrive à un état constant, dans lequel à chaque température répond une torsion déterminée, qui est d'autant moindre, que la température est plus élevée (III).

18. Un fil tordu à la température ordinaire et ensuite détordu perd par

est possible par des torsions comprises entre des limites déterminées, toute torsion nouvelle d'un certain sens produit un accroissement et toute torsion contraire une diminution de magnétisme (II).

15. Un barreau aimanté et ensuite partiellement désaimanté perd sous l'influence de la torsion une beaucoup moindre partie de son magnétisme qu'un barreau aimanté ordinaire. Si on le désaimante encore davantage, une torsion faible y produit un accroissement de magnétisme qui n'augmente avec la grandeur de la torsion que jusqu'à un maximum déterminé et ensuite diminue. Ce maximum est d'autant plus éloigné, que la désaimantation primitive a été plus forte. Il peut même arriver qu'il disparaisse (III).

16. Si un barreau d'acier est tordu pendant qu'il est soumis à l'action d'un courant aimantateur, une faible torsion augmente son aimantation et une forte torsion la diminue.

17. Un barreau aimanté à la température ordinaire perd une partie de son magnétisme quand on l'échauffe, et répare une partie de sa perte lorsque ensuite il se refroidit. Ces changements sont proportionnels à l'aimantation primitive. Après plusieurs alternatives d'échauffement et de refroidissement, le barreau arrive à un état constant, dans lequel à chaque température répond un degré déterminé de magnétisme, qui est d'autant moindre, que la température est plus élevée (I).

18. Un barreau aimanté à la température ordinaire et ensuite partiel-

l'élévation de température une fraction d'autant moindre de sa torsion permanente, qu'il a été plus fortement détordu. Quand ensuite le fil se refroidit, il revient à une torsion moindre que la torsion qui précédait l'élévation de température si la détorsion primitive a été faible, et à une torsion plus grande si la détorsion a été considérable (III).

19. Un fil tordu à une haute température perd de sa torsion par le refroidissement. Si on l'échauffe de nouveau, il perd de nouveau de la torsion, mais un second refroidissement répare une partie de cette perte. Si avant le premier refroidissement on donne quelques ébranlements au fil, sa torsion augmente, au lieu de diminuer, par ce premier refroidissement (III).

lement désaimanté perd par l'élévation de température une fraction d'autant moindre de son magnétisme, qu'il a été plus fortement désaimanté. Quand ensuite il se refroidit, il revient à une aimantation plus faible ou plus forte que celle qui précédait l'élévation de température, suivant que la désaimantation primitive a été faible ou considérable (I).

19. Un barreau aimanté à une haute température perd de son magnétisme par le refroidissement. Si on l'échauffe de nouveau, il perd de nouveau du magnétisme, mais un second refroidissement répare une partie de cette perte. Si avant le premier refroidissement on donne quelques ébranlements au fil, son magnétisme augmente, au lieu de diminuer, par ce premier refroidissement (I).

Il est naturel de conclure d'une aussi complète analogie que l'aimantation d'un barreau de fer doux ou d'acier est accompagnée de phénomènes *mécaniques* analogues à ceux de la torsion. M. Wiedemann, pour s'en rendre compte, rappelle qu'il est permis d'admettre qu'il existe dans un barreau non aimanté une infinité de petits aimants moléculaires dirigés de toutes les manières possibles, de manière que la résultante de leurs actions sur un point extérieur quelconque soit nulle, et que, par suite de l'aimantation, les axes de ces aimants tendent plus ou moins au parallélisme, le maximum d'aimantation possible ayant lieu lorsque leur parallélisme est complet. Cette manière de voir, qui ne diffère pas au fond de celle d'Ampère, a été développée à diverses reprises par M. W. Weber. Si l'on y ajoute l'hypothèse indispensable que les rotations des aimants moléculaires autour de leur centre de gravité, d'où résultent toutes les variations de l'aimantation, ne se font pas sans éprouver une résistance plus ou moins grande,

›mparable à un frottement, il n'est pas difficile de se renre compte de toutes les analogies qui viennent d'être sinalées.

La torsion, en effet, consiste également dans un déplacenent relatif des molécules, et ce déplacement ne peut avoir .ieu sans occasionner une résistance du genre de celle qui s'oppose à la rotation des aimants moléculaires sur euxmêmes. Il est vrai qu'on en peut dire autant de la flexion et de toute autre action mécanique, et qu'en conséquence l'étude de la flexion, par exemple, devra manifester les mêmes particularités que l'étude de la torsion. C'est ce que M. Wiedemann annonce avoir constaté par des expériences qu'il se propose de publier prochainement. Quoi qu'il en soit, il est facile de comprendre l'influence des torsions et des détorsions successives, comme celle des aimantations et des désaimantations. L'un et l'autre genre d'alternatives a pour effet de diminuer la résistance aux déplacements moléculaires, et de cette diminution résulte une tendance des torsions et des aimantations à devenir proportionnelle, soit aux forces de torsion, soit aux forces magnétisantes. Il y a seulement cette différence, que dans le cas de la torsion la proportionnalité se soutient pour ainsi dire indéfiniment, tandis que dans le cas du magnétisme elle n'a lieu que pour de faibles forces et ne tarde pas à être remplacée par une tendance vers un maximum d'aimantation qu'il est impossible de dépasser; mais cette différence se comprend d'elle-même, puisque les forces de torsion agissent toujours de la même manière et tendent à déplacer indéfiniment les molécules dans le même sens, tandis que les forces magnétisantes ne peuvent que les rapprocher plus ou moins de la position où leurs axes seraient tous parallèles à l'axe de figure du barreau.

Tout ébranlement mécanique, ayant pour effet d'accroître la mobilité des molécules, doit faciliter les mouvements qu'elles prennent soit pour obéir à l'action des forces de

torsion et des forces magnétisantes, soit pour obéir à leurs réactions mutuelles et revenir à leurs positions primitives d'équilibre lorsque ces forces ont cessé d'agir. Il doit donc augmenter la grandeur des aimantations ou des torsions *temporaires*, et diminuer celle des aimantations ou des torsions *permanentes*.

Les changements de température paraissent exercer une double influence. D'abord ils mettent les molécules en mouvement comme les ébranlements mécaniques, et de là résulte que *tout* changement de température produit une diminution *durable* des aimantations et des torsions permanentes. Si cette diminution durable a déjà été produite par des ébranlements mécaniques, par des alternatives de torsion et de détorsion ou d'aimantation et de désaimantation, les changements de température ne la produisent plus. C'est ainsi qu'un barreau tordu ou aimanté à 100 degrés, et soumis à cette température à des chocs répétés, ne perd aucune fraction de sa torsion ou de son magnétisme, lorsque ensuite il se refroidit. Mais il y a encore une influence *passagère* des changements de température, qui vient de ce qu'une élévation de température diminue passagèrement la cohésion des molécules et leur permet de revenir un peu vers leur position primitive d'équilibre. De là une diminution du magnétisme ou de la torsion qui disparaît lorsque le refroidissement a rétabli les tensions moléculaires dans leur premier état.

La torsion d'un barreau aimanté d'une manière *permanente* a aussi une influence durable et une influence passagère. L'influence *durable* est celle de toutes les actions mécaniques, savoir de diminuer plus ou moins le magnétisme du barreau. L'influence *passagère* est analogue à celle des élévations et des abaissements de température, mais plus compliquée. On peut néanmoins s'en rendre compte, même dans le détail, à l'aide de quelques hypothèses très-naturelles. Si l'aimantation a pour effet de rapprocher les axes

des aimants moléculaires de la direction de l'axe du barreau, il est évident que la rotation d'où résulte ce rapprochement doit se faire pour les diverses molécules dans une infinité de plans différents, dont les uns passent par l'axe même du barreau, les autres lui sont parallèles. Considérons d'abord les molécules dont les plans de rotation appartiennent à cette dernière catégorie. Dans un plan donné parallèle à l'axe du barreau, le nombre des molécules ayant leur pôle austral incliné vers la gauche d'un observateur qui aurait ses pieds au pôle boréal, sa tête au pôle austral du barreau et qui regarderait le plan dont il s'agit, sera égal au nombre des molécules ayant leur pôle austral incliné vers la droite du même observateur. Si la torsion rapproche les axes de l'un des systèmes de molécules de la direction de l'axe du barreau, elle en éloignera d'une quantité égale les axes des molécules de l'autre système, et il y aura compensation exacte. Mais il en est autrement des molécules dont les axes sont compris dans des plans passant par l'axe du barreau. La torsion aura pour effet d'incliner tous ces axes dans le même sens de manière à les écarter de la direction de l'axe du barreau, et par conséquent de diminuer le moment magnétique du barreau. Dans le fer doux, les molécules paraissent obéir facilement à la torsion comme à l'aimantation, et la diminution dont il s'agit est assez forte. Dans l'acier, au contraire, les molécules obéissent difficilement à la torsion, et le magnétisme du barreau n'éprouve en conséquence qu'une diminution assez faible.

Si les forces de torsion cessent d'agir, les molécules du fer doux reviennent à leurs positions précédentes; le magnétisme du barreau augmente jusqu'à ce que la détorsion soit complète et diminue par une torsion de sens opposé. C'est ce que démontrent les expériences de M. Wertheim. Mais, dans l'acier, les molécules demeurent plus ou moins inclinées dans le sens de la première torsion, même lorsque

la détorsion est complète, et le magnétisme du barreau ne revient pas à sa valeur initiale. Pour détruire entièrement cette inclinaison, il faut tordre le barreau en sens contraire, et de là résulte qu'une torsion contraire à la torsion initiale a pour effet un accroissement du magnétisme, tant qu'elle ne dépasse pas une certaine limite. Au delà de cette limite, la diminution du magnétisme recommence pour les mêmes causes (1).

Si un barreau est tordu *pendant* qu'il est soumis à l'action magnétisante d'un courant, les premières torsions agissent comme un ébranlement mécanique et augmentent le magnétisme *temporaire* du barreau. Des torsions plus fortes agissent différemment sur le fer doux et sur l'acier. Elles sont à peu près sans influence sur le fer dont les molécules reviennent aisément sous l'influence du courant à la position d'où la torsion les avait écartées. Il faut une torsion très-considérable pour diminuer la mobilité des molécules et amener ainsi une petite diminution du magnétisme *temporaire* du barreau. Si l'on fait cesser l'action du courant magnétisant *avant la détorsion*, de façon que les molécules reviennent presque complétement à leurs positions d'équilibre magnétique, la détorsion ne fera que faciliter le retour aux positions naturelles d'équilibre comme tout ébranlement mécanique. Une très-petite détorsion, ayant cependant pour effet de rapprocher un peu les axes magnétiques moléculaires d'être parallèles à l'axe du barreau, augmentera un peu le magnétisme *permanent*; mais une détorsion plus grande sera accompagnée d'une diminution de magnétisme.

Dans l'acier tordu sous l'influence d'un courant, les

(1) Une preuve de l'état différent de tension où se trouvent les molécules dans le fer et dans l'acier se trouve dans l'action différente que la chaleur exerce sur les fils de fer ou d'acier tordus d'une manière permanente. L'élévation de température ne produit qu'une très-faible détorsion dans les fils de fer; elle en produit une très-forte dans les fils d'acier.

axes magnétiques des molécules deviennent par la torsion de plus en plus obliques à l'axe du barreau. Toutefois cet accroissement d'obliquité n'est pas très-grand, parce que les molécules de l'acier résistent à l'action des forces mécaniques comme à celle des forces magnétiques. Il se produit donc une diminution assez faible du magnétisme *temporaire* du barreau, et si la torsion n'est pas très-grande, la détorsion fait complétement disparaître cette diminution. Mais si la torsion est assez forte pour être suivie d'une torsion permanente, une légère détorsion rapproche les axes magnétiques de l'axe du barreau et amène un accroissement de son magnétisme temporaire; une détorsion plus forte incline les axes en sens contraire et détermine une diminution de ce magnétisme. Si le courant magnétisant cesse d'agir *avant la détorsion*, les axes magnétiques des molécules ne reviennent que d'une très-petite quantité vers leurs positions primitives. Par conséquent l'effet de la détorsion sera d'abord de les rapprocher de la direction de l'axe du barreau, puis de les incliner en sens contraire. Le premier effet de la détorsion sera donc d'accroître le magnétisme; son effet ultérieur sera de la diminuer. Si le courant n'est interrompu qu'*après la détorsion complète*, les axes magnétiques se trouvent un peu inclinés en sens contraire de la torsion primitive. Une torsion du même sens que la torsion primitive aura donc pour effet d'accroître le magnétisme permanent; une torsion de sens contraire le diminuera.

M. Wertheim, qui a découvert la plupart de ces faits, avait eu recours, pour les expliquer, à une hypothèse qui exigeait une modification complète des idées reçues sur les courants électriques. On voit, par ce qui précède, que cette hypothèse n'est pas nécessaire.

L'aimantation d'un barreau tordu produit les mêmes effets que la torsion d'un barreau aimanté. D'abord, en favorisant les mouvements moléculaires, elle produit une di-

minution durable de la torsion permanente. Ensuite elle produit des changements passagers, parce qu'elle fait tourner sur eux-mêmes les aimants moléculaires, et que la masse entière du barreau obéit en partie à ces rotations.

Les phénomènes remarquables que présentent l'aimantation des fils tordus et partiellement détordus, et la torsion des barreaux aimantés et partiellement désaimantés, s'expliquent par la considération de l'espèce d'équilibre instable où se trouvent les molécules de ces fils. L'ébranlement qui accompagne l'aimantation ou la torsion fait passer ces molécules à une position plus stable, et celle-ci, lorsque la détorsion ou la désaimantation est considérable, se rapproche de la position primitive des molécules.

DU PLATINE ET DES MÉTAUX QUI L'ACCOMPAGNENT;

PAR MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. DEBRAY.

La métallurgie du platine est un art tout moderne, l'introduction du platine dans les laboratoires de la science et de l'industrie date de quelques années. Aussi tout ce qui se rattache à la métallurgie de ce métal et de ses congénères est en général peu connu, quoique méritant d'une façon toute particulière l'attention du chimiste. Son intérêt personnel y est engagé, car c'est lui qui emploie principalement le platine, et c'est à ce métal qu'il doit, en outre de quelques expériences capitales, les moyens d'opérer avec sécurité et promptitude dans la plupart des analyses chimiques. Jusqu'ici, en effet, le platine n'a reçu, en dehors des usages chimiques, aucune application de quelque importance. Le minerai de platine, quand on saura mieux le chercher ou quand on voudra exploiter largement les gîtes connus, ne sera peut-être pas plus rare que l'or, et comme le platine est à peu près indestructible et que sa valeur considérable le protége contre les pertes et accidents de toute sorte, il finira par s'accumuler dans le commerce et deviendra de plus en plus commun. Peut-être alors pourra-t-il entrer dans les usages de la vie partout où sa densité considérable et sa couleur un peu terne ne seront pas un obstacle, partout où son inaltérabilité absolue aura une certaine importance. Toutes ces questions dépendent, pour leur solution, du prix auquel pourra se livrer le métal, et les chimistes sont intéressés à le voir baisser à ce point que les grands vases de nos laboratoires puissent être faits en platine.

C'est dans l'espoir de faciliter un progrès de ce genre que nous avons entrepris les recherches pénibles dont nous allons donner les résultats dans ce Mémoire, qui nous a

coûté plus de quatre années de travail. Si nous réussissons, nous sommes sûrs de trouver une récompense très-douce dans les bons sentiments de nos confrères dont nous aurons facilité les études, nos méthodes permettant de diminuer dans l'avenir le prix de revient de notre précieux métal. Jusqu'à nos premières communications (1) on n'avait pas songé à utiliser tous les métaux qui accompagnent le platine dans sa mine, et, à l'exception du palladium et de l'osmium qu'on aura toujours intérêt à en séparer, le platine a été extrait du minerai en laissant un résidu qui s'est accumulé dans presque toutes les fabriques, qui sont en très-petit nombre en Europe, et à la Monnaie de Russie. Nous ferons voir que le rhodium et l'iridium, qui entrent pour une forte part dans ces résidus, sont très-propres à donner de la qualité au platine. Par conséquent, en trouvant un moyen facile et économique d'extraire du minerai de platine toutes les substances utilisables sous la forme d'un alliage de platine, de rhodium et d'iridium, on rendrait un service important à la métallurgie du platine. C'est ce que nous avons fait par une méthode qui sera décrite avec détail dans ce Mémoire.

Mais, pour opérer avec sécurité le traitement du minerai brut de platine, il fallait en connaître la composition exacte. On trouvera dans l'un des chapitres de ce Mémoire l'analyse de tous les minerais connus de platine dont nous avons pu nous procurer des échantillons, et en même temps une méthode d'essai par voie sèche et des procédés nouveaux d'analyse permettant d'opérer avec sécurité et promptitude.

En même temps nous avons étudié les propriétés physiques principales des alliages qu'on obtient en incorporant dans des minerais de platine très-pur une certaine quantité de résidus de platine riches soit en iridium, soit en

(1) Voyez *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLIV, page 1101.

rhodium, faisant ainsi des alliages triples, intéressants au point de vue de leurs applications. Pour bien savoir comment on doit opérer ces mélanges, il fallait connaître : 1° la composition des résidus de platine; 2° la composition des osmiures d'iridium de toutes les qualités dont nous avons pu nous procurer des échantillons. On trouvera dans ce Mémoire un chapitre relatif à la solution de cette double question et les méthodes par voie sèche pour l'essai rapide des résidus et des osmiures, des méthodes par voie humide pour analyser avec précision les osmiures d'iridium.

Les procédés généraux de la métallurgie nouvelle du platine que nous proposons sont exclusivement des procédés par la voie sèche et des méthodes de fusion (1) à très-haute température; ils seront décrits successivement dans divers chapitres où seront traitées : la révivification du platine pur, — la métallurgie du platine pur, — l'extraction du minerai brut d'un alliage triple de platine, de rhodium et d'iridium d'une composition convenable et constante, — l'extraction soit des résidus, soit de l'osmiure d'iridium des métaux utilisables qu'ils contiennent : platine, palladium, iridium et rhodium.

Nous avons pu, en opérant ainsi par des méthodes entièrement nouvelles et à des températures qui n'ont été obtenues jusqu'ici que sur des points relativement restreints, faire une étude particulière des propriétés des métaux du platine à des états encore peu connus. Ce sont ces propriétés que nous étudierons dans les premiers chapitres qui composeront la partie théorique de ce Mémoire; le reste

(1) Dans l'intérêt même de la réussite de nos procédés, il a été pris au profit de la Société de l'Aluminium de Nanterre des brevets sur la fabrication du platine par les méthodes qui vont être décrites. La Société de l'Aluminium a cédé ses brevets en France à MM. Desmoutis, Chapuis et Quenessen, en Angleterre à M. Mathey. Aujourd'hui ces procédés fonctionnent et vont se perfectionner chaque jour entre les mains des habiles fabricants à qui ils ont été confiés.

étant consacré, comme nous l'avons déjà dit, aux analyses et à la métallurgie, en formera la partie technique.

Nous devons au général Samarski, chef du corps des Mines en Russie, à M. le conseiller d'État Jacobi, à M. Kocksharow, de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, et à M. le colonel de Rachette, la plupart des échantillons sur lesquels nous avons opéré pendant le cours de ce travail. C'était pour nous une difficulté toute particulière de nous procurer ainsi les éléments de nos recherches, qu'on ne trouve pas dans le commerce et que la Monnaie de Russie possède seule. Que ces messieurs veuillent bien recevoir ici l'expression de toute notre reconnaissance.

Nous devons également à MM. Desmoutis et Chapuis, à M. Quenessen et à M. Savard, de Paris, et à M. Mathey, de Londres, un grand nombre d'échantillons de résidus de toute sorte de leurs usines, ce qui nous a permis de donner aussi complets que possible les documents analytiques relatifs à ces matières intéressantes.

Enfin nous mentionnerons avec plaisir l'aide intelligente que nous a fournie, dans une partie de ce long travail, un jeune chimiste très-habile, M. Hautefeuille, à qui nous sommes très-heureux d'adresser nos remercîments.

CHAPITRE I. — DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX DU PLATINE.

La famille des métaux du platine a un caractère particulier qui l'isole complétement des autres familles plus ou moins naturelles que l'on a formées avec les autres métaux. Il serait bon, selon nous, qu'on laissât toutes les espèces qui la composent dans un seul groupe qui n'admettrait qu'eux et qui les contiendrait tous. Il est vrai que ces métaux ne sont pas tous analogues en tout point : mais ils ont un caractère propre, une physionomie commune qui empêchera toujours de les séparer dans leur étude, quand

même au point de vue d'une classification très-rationnelle on les aurait disséminés dans les diverses familles des corps simples.

Ces métaux ne se trouvent jamais séparés les uns des autres, excepté et très-rarement le palladium : aussi le palladium est-il parmi eux celui qui se rapproche le plus des autres métaux. Plus ou moins altérables sous l'influence de l'oxygène et du chlore, ils se rapprochent tous par la facilité avec laquelle ils cèdent aux réducteurs les éléments auxquels ils sont combinés. Leurs affinités principales sont avec les corps halogènes, tels que le chlore, le brome, l'iode et le cyanogène, et ils donnent tous naissance à ces composés caractéristiques de la série des métaux du platine, dans lesquels le sel ammoniac ou le chlorure de potassium s'est uni à un chlorure métallique pour former une combinaison ordinairement peu soluble dans un excès de sel ammoniacal, si le degré de chroruration du métal est suffisamment avancé.

Tous ces corps possèdent en outre cette curieuse faculté de déterminer par leur simple contact un grand nombre de réactions chimiques, cette action catalytique, comme l'a appelée Berzélius, et dont on s'est servi pour réaliser des expériences de la plus haute importance en chimie. On ne doit pas croire que les phénomènes de ce genre puissent être exclusivement attribués à l'état de porosité de ces métaux que l'on ne connaît encore qu'à l'état de mousse. Le platine fondu et travaillé au marteau est sous ce rapport aussi actif que le platine obtenu par l'agrégation de sa mousse.

Les différences entre tous ces corps sont également remarquables. Ainsi l'osmium, qui brûle à l'air pour donner de l'acide osmique en vapeur, a été comparé à l'arsenic par Berzélius; tout récemment M. Dumas penche à le ranger à côté du tellure. Mais à coup sûr c'est un métalloïde, le métalloïde de la série du platine.

Le ruthénium, que nous connaissons depuis peu par les

beaux travaux de M. Claus, et dont M. Fremy a obtenu récemment l'oxyde à l'état cristallisé, se rapproche de l'étain par les propriétés chimiques et la forme même de cet oxyde, qui est un prisme à base carrée identique au prisme de l'étain oxydé.

Nous ferons voir que le palladium est analogue à l'argent par un grand nombre de caractères ; sa volatilité, son oxydabilité à une température convenablement ménagée, ce qui le rapproche aussi du mercure, son action sur l'acide iodhydrique, etc.; mais l'énergie basique de l'oxyde d'argent ne se rencontre dans aucun des oxydes du palladium.

Le rhodium est un métal qui n'est comparable à aucun autre : placé près de l'argent à cause de son oxydabilité à chaud, des propriétés basiques de son oxyde principal, de l'action remarquable qu'exercent sur lui l'acide sulfurique ou plutôt le bisulfate de potasse; près de l'or pour les réactions de ses chlorures, il est difficile d'en faire un métal moins noble que l'or, à cause de sa résistance à l'action de l'eau régale.

Le platine représente dans toutes ses propriétés le corps véritablement analogue à l'or, et toutes les fois qu'on n'a pas réuni entre eux les métaux du platine, c'est près de l'or qu'on a toujours rangé le platine.

Les métaux ordinaires ne présentent que peu d'analogies avec l'iridium, qui leur est supérieur à tous par sa résistance à la plupart de nos réactifs les plus énergiques ; et certainement, si les propriétés physiques de l'iridium étaient en rapport avec ses propriétés chimiques, l'iridium serait plus que l'or le roi des métaux.

Toutes ces considérations nous font proposer de constituer avec les métaux du platine un groupe dont chaque espèce aura son analogue parmi les métaux ordinaires, et cette famille sera aussi naturelle que l'est, parmi les Mammifères, la famille des Marsupiaux, composée avec des Insectivores, des Rongeurs, des Carnassiers, etc., et que leur

physionomie commune, des caractères suffisamment importants, empêchent de répartir dans les séries de Mammifères si bien ordonnées par Cuvier.

Mais avant d'examiner successivement les métaux du platine que nous avons étudiés, qu'il nous soit permis de remarquer combien on a laissé incomplète l'histoire des propriétés physiques de certains corps simples et en particulier des métaux du platine, à ce point que pour celle qui semble la plus facile à déterminer, la densité, on ne trouve en général dans les Traités de Chimie que des indications discordantes. Berzélius, opérant sur les petites quantités de matière qu'il avait à sa disposition, se contentait de découvrir les corps simples, leurs réactions importantes, leurs équivalents, et, après ces magnifiques travaux que tout le monde connaît, il semblait dédaigner le radical qu'il avait isolé, et en général il ne le soumettait qu'à l'action des réactifs, négligeant d'étudier sa forme et les modifications qu'il pouvait recevoir des agents physiques. Nous ne voudrions pas laisser croire cependant que nous critiquons en quoi que ce soit la méthode de Berzélius et les résultats qu'elle a produits, surtout en ce qui concerne les métaux du platine. Depuis que nous avons nous-mêmes pris une connaissance complète de ses travaux à ce sujet, nous avouerons qu'il a laissé bien peu de chose à faire dans la voie qu'il avait tracée. Ceux qui voudront se donner la peine de lire avec attention tout ce qui concerne cette question dans le *Traité de Chimie* de Berzélius (1), verront qu'il n'a laissé à M. Claus l'insigne honneur de découvrir le ruthénium que parce qu'il a opéré

(1) Berzélius (*voyez* la première édition française, tome IV, pages 456 et 457, 1831) donne le mode de préparation du ruthénium par l'un des procédés recommandés par M. Claus; il trouve le sel rose, $Ru^2Cl^8, 2ClK$, caractéristique du ruthénium, et la composition du chlorure, Ru^2Cl^8, en mentionne l'analogie et les différences avec le chlorure de rhodium auquel il le compare, conclut que ce n'est pas du rhodium de sa résistance au bisulfate

sur des quantités de matières insuffisantes. Après Berzélius et M. Wöhler, après MM. Claus, Fremy, Fritzsche et encore d'autres habiles chimistes qui ont étudié le platine et les métaux du platine par les procédés ordinaires de la voie humide, il ne nous restait, pour obtenir quelques faits nouveaux, d'autre ressource que de changer complétement de méthode : c'est ce que nous avons fait, et nous allons donner les résultats auxquels nous sommes arrivés.

§ I. — *Osmium.*

L'osmium a été préparé jusqu'ici sous un état tel, que l'histoire de ses propriétés physiques est aussi incomplète que si l'on ne connaissait le fer qu'à l'état de fer pyrophorique, ou le silicium et le bore qu'à l'état de matières amorphes et éminemment combustibles. Nous avons considéré l'osmium comme un métalloïde; et en effet, comme un certain nombre de métalloïdes, l'osmium a la propriété de changer entièrement de propriétés chimiques et physiques suivant la manière dont il a été préparé. L'osmium ordinaire, préparé par les procédés de Berzélius, est une masse spongieuse à demi métallique, exhalant une odeur très-sensible d'acide osmique, ce qui indique une altération sensible par l'oxygène à la température ordinaire. Sa densité est égale à 7. Si on l'obtient en réduisant un mélange de vapeur d'acide osmique et d'hydrogène, comme l'a fait Berzélius, il est métallique et prend une densité de 10 environ.

Osmium pulvérulent. — Mais l'osmium paraît avec des caractères tout à fait différents si on le prépare de la manière suivante. On prend de l'osmiure d'iridium fin et

---

de potasse, et admet seulement que c'est un chlorure *sus-iridique*, parce que « quand on chauffe le métal qu'on en extrait par l'hydrogène dans du gaz » chlore avec du chlorure potassique, il ne donne que du chlorure iridico- » potassique ordinaire, en sorte qu'il est impossible d'attribuer son exis- » tence à la présence d'un *métal étranger* mêlé à l'iridium. En outre, l'osmium » est susceptible de former des sels roses analogues. »

passé au tamis de soie : si on n'en a pas qui soit naturellement pulvérulent, on le divise chimiquement par un procédé qui sera décrit un peu plus loin (page 406), à l'article consacré au ruthénium. On mélange 1 partie d'osmiure divisé avec 5 fois $\frac{1}{2}$ son poids de bioxyde de barium, qu'on a soin de peser avec le plus grand soin, afin de pouvoir le précipiter entièrement plus tard par un poids connu d'acide sulfurique. Ce mélange, rendu aussi intime que possible par un broyage prolongé dans un mortier de porcelaine, est chauffé pendant une ou deux heures, à la température de fusion de l'argent, dans un creuset de terre, que l'on ferme aussi bien que possible avec un couvercle convenablement adapté et un peu de terre à poêle. Après l'expérience on trouve une matière noire, homogène, que l'on divise grossièrement et que l'on introduit dans une cornue de verre (bouchée à l'émeri si c'est possible). On y verse d'abord un peu d'eau, puis 8 parties d'acide muriatique et 1 partie d'acide nitrique ordinaire, on agite et on distille, en ayant bien soin de refroidir le récipient adapté à la cornue avec le plus grand soin, pour éviter la perte des vapeurs osmiques. L'opération est terminée quand la vapeur prise à la tubulure de la cornue ne possède plus l'odeur caractéristique de l'acide osmique. Le liquide contenu dans le récipient est alors distillé une seconde fois, et le produit peut alors être recueilli dans de l'ammoniaque diluée que l'on a soin d'introduire dans le ballon tubulé où se rendra le produit de la seconde distillation. L'osmiate d'ammoniaque est sursaturé par de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur contenant le sulfure d'osmium portée longtemps à l'ébullition, puis filtrée. — Il ne faut pas sécher le filtre à une température trop élevée, sans quoi le sulfure d'osmium prend feu, et la matière disparaît presque complétement en se transformant en acide osmique et acide sulfureux. Le sulfure est introduit dans un creuset en charbon de cornues bien lisse à l'intérieur et muni d'un

couvercle qui le recouvre à frottement et que l'on enferme lui-même dans un creuset de terre réfractaire : entre les deux creusets on verse du sable, on ferme le creuset de terre avec un bon couvercle, et l'on chauffe pendant quatre à cinq heures à la température de fusion du nickel (1). Le sulfure d'osmium est réductible par la chaleur et laisse un métal brillant, d'une couleur bleue plus claire que la couleur du zinc, en petits fragments qui se divisent avec une très-grande facilité. Si on veut l'avoir encore plus métallique et plus dense, on peut le chauffer à la température de fusion du rhodium, dans un appareil que nous décrirons bientôt. Alors sa densité est égale à 21,3. Quelquefois on obtient 21,4. C'est-à-dire qu'elle est égale et même un peu supérieure à la densité du platine.

Cet osmium est sans odeur, on peut le chauffer à la température de la fusion du zinc sans qu'il répande de vapeurs d'acide osmique. — Mais à une température plus élevée il devient combustible.

Osmium cristallisé. — Quand on dissout l'osmium dans l'étain, en le chauffant au rouge vif avec sept à huit fois son poids d'étain, dans un creuset de charbon, en laissant refroidir lentement la masse métallique, l'osmium s'en sépare au moment du refroidissement, comme le bore et le silicium se séparent de l'aluminium ou du zinc, c'est-à-dire en cristallisant. Il suffit alors de dissoudre l'étain dans l'acide muriatique pour obtenir une poudre cristalline très-dure, qui ne retient pas d'étain, sans que l'acide dissolve sensiblement d'osmium.

---

(1) On se sert à l'École Normale, comme combustible destiné à produire ces hautes températures, de débris de charbons de cornues à gaz qui sont trop durs pour pouvoir être taillés et servir à fabriquer des éléments de pile. Ces charbons, qui ne laissent pas de cendre, respectent les creusets, ramollissant ceux qui sont de mauvaise qualité, mais ne détruisent pas leurs parois comme le fait la scorie de coke ordinaire. Ils s'allument difficilement, mais ils brûlent avec une énergie extraordinaire.

On a pris en effet :

	I.	II.
Osmium.........	$4^{gr},00$	$4^{gr},50$

On l'a mélangé avec :

Etain....	$24^{gr},00$	$24^{gr},00$

Après dissolution on a retrouvé :

Osmium cristallisé.	$3^{gr},96$	$4^{gr},60$

Les cristaux d'osmium sont trop petits pour être mesurés. On voit sur quelques-uns, au microscope, deux genres de faces très-nettes, des rhombes et des carrés placés de telle manière, les uns relativement aux autres, qu'on peut supposer que les cristaux sont des dodécaèdres rhomboïdaux avec les faces du cube.

Osmium compacte. — On peut faire un alliage du même genre avec le zinc, mais l'osmium s'en sépare à l'état amorphe, ou plutôt l'alliage n'est pas défait par le refroidissement du métal; car, si l'on dissout le zinc dans l'acide muriatique, il reste une poudre amorphe, d'une très-grande combustibilité, qui est de l'osmium pur, et l'acide ne dissout pas une quantité sensible d'osmium.

On a pris en effet :

Osmium . . . $8^{gr},50$

On l'a mélangé à :

Zinc........ $50^{gr},00$

Après dissolution on a retrouvé :

Osmium ..... $8^{gr},60$

Mais si, au lieu de dissoudre cet alliage, on en chasse le zinc par l'application d'une chaleur très-élevée, et qu'enfin on le soumette, dans un creuset de charbon, à la chaleur développée dans un fourneau à gaz tonnants, tel qu'on va le

décrire quelques lignes plus bas, et capable de liquéfier le rhodium, on trouvera de l'osmium complétement métallique avec un éclat et un ton bleuâtres caractéristiques de ce métal. Ce métal, très-rapproché sans doute, n'a cependant pas fondu : car il est plein de cavités irrégulières qui se seraient arrondies même par le simple effet d'un ramollissement. Ces cavités diminuent la densité de la matière, parce qu'elles ne se remplissent pas d'eau, n'étant pas toujours en communication avec l'extérieur.

Cet osmium possède alors une grande dureté : car il raye facilement le verre.

La matière ne contient plus de zinc, lors même qu'elle n'a été chauffée qu'à la chaleur de fusion de la fonte. En effet on a pris :

Osmium	$4^{gr},35$
Zinc	$25^{gr},00$

On a trouvé après évaporation du zinc :

Osmium	$4^{gr},30$

L'osmium a si peu de tendance à se combiner avec les métaux, qu'en chauffant de l'étain avec de l'osmiure d'iridium, et reprenant l'alliage par de l'acide muriatique, on a de l'osmium cristallisé en poudre fine et une combinaison cristallisée en cubes d'iridium et d'étain, dont il sera question plus loin.

Nous avons essayé de fondre l'osmium à une température que nous estimons correspondre à la fusion du rhodium. Voici l'appareil dont nous nous sommes servis :

Il se compose d'un chalumeau EE'CC', d'un foyer ABD et d'un creuset GHI où on met l'osmium (*fig.* 10).

Le chalumeau est composé d'un cylindre EE en cuivre, de 12 millimètres de diamètre, terminé à sa partie inférieure par un ajutage E' E' légèrement conique et de 40 millimètres de longueur, et qui est en platine. Un tube

de cuivre CCC de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur et terminé par un *bout* de platine C′ qui s'y ajuste à vis, pénètre dans le premier cylindre par sa partie supérieure et y est maintenue par une vis de pression P qui permet, quand elle est desserrée, de donner au bout C′ la hauteur que l'on veut par rapport à l'extrémité inférieure du cylindre EEE′E′.

Un robinet H *de grande section* est appliqué latéralement avec un ajutage très-large aussi au cylindre E. Un robinet O termine l'extrémité coudée du tube C. C'est par le robinet H que l'on fera arriver, au moyen d'un tube de caoutchouc, l'hydrogène ou le gaz de l'éclairage servant de combustible, c'est par le robinet C que sera introduit l'oxygène destiné à le brûler. Le *bout* C′ est percé d'un trou dont le diamètre varie de 2 à 3 millimètres suivant les dimensions de l'appareil que l'on veut construire. Celui qui nous sert le plus souvent a un diamètre de 2 millimètres $\frac{1}{2}$.

Le four ABD est composé de trois pièces qui sont toutes les trois en chaux vive bien cuite, légèrement hydraulique et juste assez compacte pour résister au travail du tour. On n'a aucun avantage à se servir de chaux très-dure sur laquelle l'outil ne *mord* pas avec une extrême facilité. L'espèce de chaux dont nous nous servons est très-commune à Paris et provient de la calcination du calcaire grossier du terrain tertiaire de Paris. Un premier cylindre AA est percé d'un trou un peu conique qui laisse pénétrer à frottement dans l'extrémité inférieure du chalumeau, jusqu'à la moitié environ de son épaisseur, le *bout* CC′ n'arrivant lui-même qu'à une distance de 2 à 3 centimètres de l'ouverture inférieure de ce trou. Un second cylindre de chaux BB est percé d'un trou cylindrique beaucoup plus large que le premier et dont la dimension est telle, qu'il doit laisser entre ses parois et le creuset H une distance de 3 à 4 millimètres au plus. Sa hauteur est un peu plus grande que la hauteur du creuset. Un troisième cylindre D, sur lequel le second repose, est sillonné sur sa base supé-

rieure par quatre rainures KK profondes et rectangulaires entre elles, qui donnent passage aux gaz de la combustion. Au centre de cette base supérieure et tenant à la substance même du cylindre on ménage un petit support D′ sur lequel repose le creuset.

Le creuset lui-même est ainsi construit : une pièce cylindrique HH en chaux creusée dans la plus grande partie de son épaisseur pour recevoir un creuset I plus petit en charbon de cornues muni de son couvercle et dans lequel on introduit la matière à chauffer.

Le creuset de chaux est surmonté d'un cône circulaire G, dont le sommet doit être situé verticalement au-dessous du *bout* de platine C′ à une distance de 2 à 3 centimètres, variant d'ailleurs avec la rapidité du courant de gaz. Ce cône G est ainsi fait afin de forcer la flamme qui vient du chalumeau à se répartir également autour du creuset H pour sortir ensuite par les ouvertures K.

Toutes les pièces cylindriques A, B, D doivent être fortement cerclées avec des fils de fer très-doux et placés à petite distance les uns des autres, pour maintenir la chaux, qui se fissure toujours un peu pendant le chauffage.

Pour se servir de l'appareil, on ajuste d'abord les creusets (l'osmium ayant été introduit dans le petit creuset de charbon) sur la base D, puis on soulève la pièce A avec le chalumeau, dont on a ouvert le robinet H qui amène le gaz de l'éclairage ou l'hydrogène (1). On enflamme le gaz en C′, puis on donne peu à peu l'oxygène en ouvrant le robinet O, de manière cependant à laisser dominer beaucoup le gaz combustible, puis, *introduisant* la flamme dans l'appareil, on met tout en place comme c'est indiqué dans la figure. Au moyen de la vis de pression horizontale P qu'on desserre,

(1) *Voir* plus loin à l'article *Fusion du platine* la disposition des appareils et gazomètres destinés à fournir de gaz le chalumeau. L'oxygène doit avoir une pression de 3 à 4 centimètres de mercure dans ces gazomètres (page 420 de ce Mémoire).

on donne à C' la position convenable, et on l'y maintient indéfiniment en serrant fortement la vis. On augmente alors peu à peu la vitesse du courant d'oxygène et du courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'on ait la température maximum. On en juge directement en regardant par les fissures de l'appareil, puis en se réglant sur le bruit que produit le chalumeau. Ce bruit doit être aussi faible que possible lorsque les volumes des gaz sont en proportion convenable. Quand tout est bien réglé, au bout de huit minutes le creuset est porté jusqu'à son centre à la température de fusion du rhodium (1).

L'osmium sortant de cet appareil a un éclat métallique très-prononcé avec une teinte bleuâtre, moins forte que lorsqu'il a été peu chauffé. Sa densité est de 21,4 et ses propriétés ont déjà été décrites. Mais il ne présente aucune trace de fusion. D'un autre côté, tout le temps que dure l'expérience on ne sent aucune odeur d'osmium dans la flamme, pourvu que le creuset soit resté intact. On peut donc dire qu'à la température de fusion du rhodium et en vases clos l'osmium est infusible et fixe.

Volatilité de l'osmium. — Mais il n'en est pas de même à une température supérieure, par exemple à la température à laquelle le ruthénium est en pleine fusion : ce qu'on ne

---

(1) On ne peut pas prolonger indéfiniment à ces températures le contact de la chaux et du charbon sans voir les deux corps se détruire mutuellement par la formation de l'oxyde de carbone et du calcium dont la présence devient manifeste dans la flamme. Au point de contact du charbon et de la chaux, la chaux est désoxydée, elle répand l'odeur d'hydrogène, brûle même dans l'eau, quand on l'y plonge. Nous ne pouvons qu'indiquer ces phénomènes parmi ceux que nous étudions en ce moment avec l'appareil que nous venons de décrire et des tubes construits d'une manière analogue, et dans lesquels nous étudions un grand nombre de réactions chimiques à la température de fusion du rhodium. Il nous suffira d'annoncer que nous espérons dans de telles conditions réaliser un grand nombre de réductions réputées impossibles jusqu'ici, en particulier la réduction de la baryte par le charbon, le bore, etc. Nous désirons seulement ici prendre date pour ces expériences et nous réserver la possibilité de les continuer pendant le temps nécessaire à leur développement entier.

peut obtenir qu'au moyen du chalumeau à mélange de gaz dont nous donnons la description quelques lignes plus bas. Quand on soumet l'osmium à l'action de cette flamme, qui doit, pour avoir son maximum d'effet, n'être ni oxydante ni réductrice, on voit qu'à un moment précis où la chaleur devient maximum, des quantités considérables d'osmium disparaissent avec une grande rapidité pour venir se déposer à l'état de *suie* sur un corps immédiatement voisin qu'on interpose près de la flamme. L'osmium peut bien brûler; il brûle en effet; mais il est un moment où pour l'opérateur il devient évident qu'il se volatilise. C'est une expérience d'un grand intérêt, que nous conseillons de répéter, mais en prenant des précautions extrêmes : l'un de nous, qui l'a faite deux fois, a été pendant près de vingt-quatre heures presque aveugle parce que le courant d'air qui devait le protéger contre la vapeur d'acide osmique produite en grande quantité ayant changé de direction, l'a fait rebrousser sur lui d'une manière imprévue. On ressent alors dans les yeux la douleur que produit un coup vigoureusement assené. L'osmium réduit à la surface de la conjonctive ne disparaît pas de suite et contribue, avec l'inflammation, à rendre la vue trouble. Nous concluons de ces expériences qu'à la température où l'iridium est en pleine fusion, où le platine lui-même se vaporise, l'osmium devient volatil. Mais même alors l'œil exercé qui suit attentivement le phénomène ne peut saisir, dans les morceaux d'osmium qui disparaissent rapidement, la moindre trace de fusion. Il faudrait chauffer l'osmium dans le vide et au moyen d'un arc voltaïque puissant pour résoudre cette question définitivement.

L'expérience nous a appris que la température maximum qu'on peut produire avec les gaz tonnants s'obtenait au moyen de ces gaz mélangés à l'avance, brûlant à l'extrémité d'un chalumeau et à une distance de 3 à 4 millimètres au plus de cette extrémité. Pour établir sans

danger pour l'opérateur ces circonstances favorables, voici le petit instrument que nous avons fait construire.

Les gaz produits directement ou contenus dans des gazomètres viennent se rendre séparément dans un appareil dont le volume intérieur est tellement petit, que l'explosion des gaz tonnants y produit un bruit à peine sensible, de sorte que tout danger est écarté (1). Le gaz hydrogène arrive par le robinet H et, passant par une douille D, se répand dans un tube en caoutchouc dans l'intervalle H′, d'où il se rend par une nouvelle douille E dans un tube recourbé O′E′B où il se mêle à l'oxygène. Quant à celui-ci, il entre par le robinet O, passe par la douille D, qu'il traverse au moyen d'un tube de cuivre auquel s'adapte un tube étroit de caoutchouc O′O′ contenu dans l'intérieur du tube H′, et enfin passe par la douille E dans un tube de cuivre spécial qui s'ouvre lui-même en O″ où il se mêle à l'hydrogène. Le gaz tonnant s'allume en B à l'extrémité d'un gros *bout* de cuivre assez fort pour refroidir convenablement les gaz. Avec un peu d'habitude, de la même main on tient ce chalumeau par la douille D et on règle à volonté les deux robinets O et H (2).

MM. Thenard et Dulong avaient déjà trouvé pour l'osmium la même faculté que l'on connaissait déjà pour le platine, de déterminer la combinaison des corps entre eux par le seul fait de son contact avec les matières réagissantes. Nous avons constaté cette propriété non-seulement pour l'osmium, mais encore pour les autres métaux du platine, chez lesquels elle existe à un point très-marqué.

---

(1) L'un de nous a rapporté de Londres, en 1856, un charmant instrument fabriqué par M. Ansell et qui nous a donné l'idée de notre appareil. Le chalumeau de M. Ansell plus compliqué, moins portatif, mais plus élégant que le nôtre, est merveilleusement propre aux démonstrations dans un amphithéâtre.

(2) On a une température maximum quand les deux gaz brûlent sans produire le moindre bruit. Avec un excès d'hydrogène la flamme *souffle*; avec un excès d'oxygène, elle *siffle*.

La décomposition spontanée du sulfure d'osmium par la chaleur peut se démontrer par l'expérience même que nous avons relatée et dans laquelle nous préparons l'osmium au moyen du sulfure calciné dans un vase de charbon. Mais comme on pourrait croire que l'affinité du charbon pour le soufre a pu déterminer cette réduction, nous avons placé le sulfure dans un creuset de terre, enfermé lui-même dans un creuset de charbon qui n'exhale aucun gaz hydrogéné, comme pourrait le faire la brasque de charbon de bois, et qui empêche le grillage du sulfure. Dans de pareilles conditions la dissociation du sulfure d'osmium s'est effectuée avec une grande facilité. Cette observation est également applicable à l'or ainsi qu'aux autres métaux du platine, et on verra qu'elle a un grand intérêt pour nous, parce que nous fondons sur cette propriété curieuse une des méthodes de séparation employée pour l'analyse du minerai et des résidus de platine.

Acide osmique. — L'acide osmique sec se prépare très-facilement par le procédé de grillage indiqué par M. Fremy et qui réussit tantôt bien, tantôt mal, suivant la nature des osmiures. Quand les osmiures se grillent facilement, il faut employer cette méthode telle que l'a décrite son auteur. Sinon on rend toujours les osmiures très-faciles à oxyder en détruisant leur agrégation par le moyen suivant. On mêle les osmiures avec huit à dix fois leur poids de zinc, et on fait digérer le tout ensemble pendant quelques heures au rouge simple; quand la dissolution de l'osmium dans le zinc est complète, on traite l'alliage par l'acide muriatique qui laisse une poudre tellement combustible, qu'elle dégage de l'acide osmique à la température ordinaire, et prend feu vers 400 degrés, en donnant de l'acide osmique et de l'oxyde de zinc. Il faut même, avant d'introduire cette poudre dans l'appareil de M. Fremy, la calciner au rouge sombre pour en diminuer la combustibilité. Cette poudre est un mélange d'osmium très-divisé et d'un alliage

d'iridium et de zinc dans lequel, par conséquent, les éléments primitifs de l'osmium sont entièrement séparés. Voici les résultats obtenus avec des osmiures très-riches en osmium.

De l'osmiure en lames traité par le zinc a donné un composé de :

Osmium et iridium.....	82,6
Zinc allié à l'iridium....	17,4
	100,0

Perte en osmium par le grillage...	30	pour 100
Acide osmique correspondant.....	39,7	»

Des osmiures russes en grains qui ne donnent pas d'acide osmique par le grillage, en peuvent fournir 18 à 20 pour 100 de leur poids après qu'on les a désagrégés par le zinc. On s'est assuré d'ailleurs par les réactifs les plus délicats de l'osmium que les osmiures ainsi traités n'en conservent que des quantités insignifiantes.

Densité de vapeur de l'acide osmique. — La formule de l'acide osmique $Os\,O^4$, qui joue réellement le rôle d'un acide, fait une sorte d'exception par sa composition parmi les acides connus; il était utile d'en déterminer la densité de vapeur, ce qui est d'ailleurs facile, l'acide osmique bouillant vers 100 degrés, étant d'un maniement très-facile et pouvant d'ailleurs s'obtenir avec la plus grande perfection à l'état de pureté.

Nous avons préparé l'acide osmique par le procédé indiqué par Berzélius, c'est-à-dire en grillant de l'osmium pur dans l'oxygène. On l'a introduit dans un ballon à long col plein d'air sec et pesé, on a étiré le col du ballon, coupé avec précaution les parties inutiles que l'on a remises sur la balance. Le ballon, introduit dans un bain d'huile, a été porté à la température de 245°,2 (246 degrés, corrigé), on

a obtenu, avec les éléments suivants :

Température de la balance....	19°
Pression pendant l'opération...	764^mm^,55
Température du baromètre....	16°
Température du bain d'huile ..	245°,2
Excès de poids...............	1453^{mg},
Air restant.................	0
Volume du ballon............	299^{cc},
Poids du litre...............	11^{gr},48
Densité....................	8,89

La température de 246 degrés est assez éloignée du point d'ébullition de l'acide osmique pour que nous pussions nous en tenir à cette épreuve. Pourtant nous avons cru devoir recommencer l'opération à une température notablement plus élevée, pour vérifier que cet acide ne se trouve pas dans le cas de l'acide acétique, et pour nous mettre en garde contre la cause d'erreur signalée par M. Cahours.

Voici les nouveaux éléments :

Température de la balance......	19°,5
Baromètre au moment de la tare.	762°,5
Température du baromètre	17°,5
Baromètre au moment de la fermeture du ballon....	762°,2
Température du baromètre......	17°,5
Température du bain d'huile.....	285,0
Température du bain d'huile corrigée.....................	286°,0
Excès de poids..............	977^{mg},
Air restant..................	1^{cc},
Volume du ballon............	220^{cc},
Poids du litre...............	1147^{mg},
Densité de vapeur..........	8,88

c'est-à-dire identique à la première détermination.

La densité calculée par la formule

$$131,5 \times 0,0692$$

donne le nombre 9, qui est, il est vrai, très-voisin de 8,9. Ces nombres prouvent que l'acide osmique, $Os\,O^4 = 131,5$, représente deux volumes de vapeurs, ce qui se remarque dans un grand nombre de matières volatiles de la chimie minérale.

Quoique les nombres 8,9 et 9 soient très-rapprochés, ils diffèrent entre eux d'une manière insolite en ce sens que le chiffre déterminé par l'expérience est ordinairement plus fort que le chiffre théorique : il faudrait admettre ou qu'il y a une cause perturbatrice tout à fait particulière à l'acide osmique, de laquelle dépendrait cette différence et que nous aurions négligée, ce qui est fort possible, ou bien que l'équivalent de l'osmium doit être légèrement abaissé. Il n'y a eu d'ailleurs aucune cause d'erreur apparente, dans cette opération : aucune réduction de l'osmium, tout ce qui reste dans le ballon refroidi étant à l'état cristallisé ou gazeux. Une particularité remarquable s'observe au moment où l'on ouvre le ballon sur le mercure. Au contact de l'acide osmique, le mercure prend la propriété de mouiller le verre, et le ballon se trouve étamé avec une singulière perfection par l'osmium réduit ou plutôt par un amalgame de ce métal.

§ II. — *Ruthénium.*

Propriétés physiques. — Le ruthénium est après l'osmium le métal le plus réfractaire que nous connaissions. Il faut le dard le plus vif pour en fondre de petites quantités; et encore doit-on placer le métal à la distance de 1 ou de 2 millimètres de l'extrémité du chalumeau, au point où la température est maximum, sans quoi on ne réussit pas. Pendant cette opération il se forme de l'oxyde $Ru\,O^2$, qui se volatilise en répandant une odeur qui rappelle l'odeur de l'acide osmique et donnant un enduit brun. Le ruthénium

sortant du feu d'oxydation est brun noirâtre à sa surface : il roche comme le platine et le rhodium ; il est cassant et dur comme l'iridium.

Densité. — La densité du ruthénium est, selon nous, la seule propriété qui caractérise bien nettement ce métal, les réactions colorées, quand il s'agit des métaux du platine où l'iridium peut les présenter toutes, ne suffisant plus. Le ruthénium, séparé du rhodium par l'insolubilité de son sel rose ($Ru^2 Cl^3$, 2 Cl K), par son insolubilité dans le mélange fondu de nitre et de salpêtre, n'est séparé bien nettement de l'iridium (1) que par sa densité, qui est sensiblement la moitié de la densité de l'iridium. Le ruthénium fondu le plus pur que nous ayons obtenu pèse de 11 à 11,4 : il a été dissous un grand nombre de fois dans le nitre et la potasse, dans lesquels l'iridium devient insoluble quand le ruthénium domine beaucoup[1], ce qui explique ce mode de purification.

Préparation. — Nous allons donner successivement les procédés très-divers au moyen desquels nous avons obtenu le ruthénium. On choisit des osmiures en lames que l'on pulvérise après les avoir alliés à quatre ou cinq fois leur poids de zinc qu'on chasse par la chaleur, en employant, comme nous l'avons déjà dit, un creuset de charbon convenablement protégé. Pour cela, on chauffe les matières mélangées, d'abord au rouge simple pendant une heure, puis pendant deux heures au rouge blanc, jusqu'à ce que toute vapeur de zinc ait entièrement disparu de la flamme. On trouve dans le creuset une masse poreuse friable, pesant exactement autant que l'osmiure qu'on y a introduit. Sous le pilon, cette masse se met facilement en poudre, sauf une

(1) L'iridium se dissout dans le nitre et la potasse en donnant une liqueur bleu foncé qui est due peut-être à l'oxyde sus-iridique de Berzélius. On remarquera que l'oxyde le mieux déterminé du ruthénium, $Ru O^2$, a la même composition en centièmes que $Ir O^4$ encore inconnu et qui pourrait bien être la matière colorante du flux alcalin.

petite quantité de paillettes qu'on en sépare par le tamis de soie. On mélange avec un soin extrême 1 partie de cette matière finement pulvérisée avec 3 parties de bioxyde de barium et 1 partie de nitrate de baryte; on introduit la matière dans un creuset de terre qu'on chauffe au rouge (température un peu inférieure au point de fusion de l'argent) pendant une heure. On en retire après refroidissement une matière noire, friable, qu'on met en poudre avec le plus grand soin, et qu'on introduit dans un flacon à l'émeri, dans lequel on a mis préalablement 20 parties d'eau et 10 parties d'acide muriatique ordinaire. Le flacon est plongé dans de l'eau fraîche pour empêcher la température de s'élever par suite de la réaction qui va s'y établir. On y verse par petites portions l'osmio-iridiate de baryte qu'on vient de préparer. Il faut faire cette opération devant une bonne cheminée pour empêcher les petites quantités d'acide osmique entraînées par le chlore ou l'oxygène qui se dégagent, de se répandre avec ces gaz dans l'atmosphère du laboratoire. Quand toute réaction est terminée, on ajoute 1 partie d'acide nitrique, puis 2 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. On bouche le flacon, on le secoue fortement et on laisse déposer le sulfate de baryte. On décante, on lave par décantation et on distille toutes ces eaux réunies dans une cornue tubulée, de manière à recueillir le quart de leur volume d'un liquide très-riche en osmium, qu'on précipite aussitôt par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. La liqueur rouge restée dans la cornue est évaporée jusqu'à ne plus occuper qu'un petit volume. On y met alors 2 à 3 parties de sel ammoniac en morceaux et quelques centimètres cubes d'acide nitrique. On évapore à sec à l'aide d'une température qui ne doit pas dépasser beaucoup 100 degrés. On trouve dans la capsule un précipité cristallin noir-violacé, qu'on traite par une petite quantité d'eau à moitié saturée de sel ammoniac, et qu'on lave avec cette liqueur jusqu'à

ce qu'elle cesse de se colorer. On introduit le sel noir (chloriridiate d'ammoniaque contenant du ruthénium) dans un creuset de porcelaine et on le calcine peu à peu, jusqu'à ce que la masse soit devenue bien rouge. Il est bon d'enfermer le creuset de porcelaine dans un creuset de terre et d'introduire entre les deux creusets quelques fragments de charbon. L'iridium mêlé de ruthénium ainsi obtenu est fondu dans un creuset d'argent avec deux fois son poids de nitre et une fois son poids de potasse monohydratée, au rouge sombre, pendant une heure ou une heure et demie. On reprend par l'eau froide et on filtre, au moyen d'un tampon d'amiante placé au fond d'un entonnoir, la liqueur jaune-orange qui constitue le ruthéniate de potasse. Cette liqueur est traitée par l'acide carbonique ou l'acide nitrique jusqu'à ce que quelques bulles d'acide carbonique, d'acide nitreux ou de bioxyde d'azote, se dégagent et que toute couleur jaune disparaisse; elle ne doit exhaler aucune odeur d'acide osmique. Elle laisse déposer un précipité qui est de l'oxyde de ruthénium souillé par un peu de silice. On calcine fortement cet oxyde dans un creuset de charbon de cornues (1) et on le fond avec de grandes précautions, au moyen du petit chalumeau à gaz tonnants, déjà décrit, et dans une petite coupe creusée dans un morceau de chaux. Si le ruthénium contient de l'osmium, du chrome ou de la silice, ces impuretés se dégageront en vapeurs ou en combinaison avec la chaux.

Voici le détail d'une opération de ce genre :

	gr.
Osmiure de Colombie en paillettes....	34,10
On l'a mélangé avec zinc...........	150,00
Il reste après volatilisation : osmium désagrégé.....................	33,95
Portion ayant résisté au broyage.....	0,50

(1) Quand le ruthénium contient de l'oxyde de chrome, celui-ci se transforme dans le creuset en carbure de chrome brillant et bien cristallisé.

	gr
Matière employée à l'opération......	30,00
Bioxyde de barium................	90,00
Nitrate de baryte.................	30,00
Acide muriatique pour l'attaque......	300,00
Matière non attaquée..............	0,00
Acide sulfurique monohydraté pour la précipitation de la baryte.........	60,00
Iridium et ruthénium oxydé.........	20,50
Réduit par l'hydrogène...	19,25
Potasse.......	20,00
Nitrate de potasse.................	40,00
Ruthénium réduit et dépouillé de silice.	1,85

Ce ruthénium doit être purifié par une ou plusieurs fusions au nitre et à la potasse, jusqu'à ce que sa densité soit de 11,3 environ.

Procédé par grillage. — On sait que M. Fremy a donné un procédé très-élégant pour obtenir l'oxyde de ruthénium cristallisé. Mais ce procédé ne réussit que difficilement pour les substances qui sont les plus nombreuses et qui ne contenant que de petites proportions de ruthénium n'en donnent qu'une petite quantité. Il est manifeste que pour les substances riches en ruthénium, c'est là le mode de préparation qu'il faut d'abord appliquer aux osmiures pour en extraire, à l'état cristallisé, tout ce que ce procédé peut fournir, sauf ensuite à traiter le résidu par les méthodes que nous venons d'indiquer. Les procédés par grillage appliqués à l'osmium et au ruthénium sont tellement simples, que pour obtenir des échantillons nous engageons toujours à les employer, quand d'ailleurs les osmiures se grillent facilement. Quand au contraire ce grillage est difficile, il est bon de traiter, comme nous l'avons dit pour la préparation de l'acide osmique, l'osmiure d'iridium par sept à huit fois son poids de zinc, de dissoudre par l'acide muriatique tout le zinc en excès, de calciner la poudre au rouge sombre dans un creuset fermé, et enfin d'opérer le

grillage à la température de la fusion du cuivre sur une lame de platine et dans un tube de porcelaine. Nous avons obtenu ainsi de beaux cristaux d'oxyde de ruthénium en prismes à base carrée de la forme de l'étain oxydé.

Oxyde de ruthénium, Ru O^2. — Ainsi obtenu, cet oxyde a une densité de 7,2, et il a la composition suivante :

Osmium oxydé	0,7
Iridium oxydé	1,0
Rhodium oxydé (1)	1,0
Oxyde de ruthénium	97,3
	100,0

Cette analyse a été faite en dissolvant l'oxyde par le nitrate de potasse et la potasse et en renouvelant sur les résidus le même traitement jusqu'à cessation de toute coloration.

Cet oxyde contient :

	Observé.		Calculé.
Oxygène	22,3	O^2	23,3
Ruthénium, etc.	77,7	Ru	76,7
	100,0		100,0

Ce sont aussi les résultats obtenus par M. Fremy. L'analyse immédiate de cet oxyde indique bien la cause des différences entre les chiffres relatifs à l'oxygène calculés et tels qu'il sont donnés par l'observation.

Nous ferons remarquer que toutes les réactions colorées du ruthénium appartiennent presque sans exception à l'iridium, que la composition de l'oxyde de ruthénium est telle, qu'elle pourrait tout aussi bien représenter un oxyde d'iridium Ir O^4 que l'oxyde Ru O^2, et cela parce que

(1) Cette matière a été séparée par le bisulfate de potasse de l'iridium non dissous par le nitre et la potasse. La liqueur acide, traitée par la soude caustique, ne présentait pas bien nettement les caractères de l'oxyde brun de rhodium. Serait-ce que l'iridium se dissoudrait lui-même dans le bisulfate? Nous serions tentés de le croire.

l'équivalent du ruthénium est sensiblement la moitié de l'équivalent de l'iridium; nous avons fait voir que l'oxyde d'iridium se dissout facilement dans le mélange de nitre et de salpêtre : il était donc indispensable de démontrer que cet oxyde volatilisé n'était pas un nouveau degré d'oxydation de l'iridium. C'est ce que nous avons fait avec les expériences suivantes.

Avec cet oxyde nous avons formé le sel rose de M. Claus, qui nous a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Observé.		Calculé.
Chlorure de potassium..	40,0	2ClK...	40,9
Chlore..............	30,2	2Cl....	29,6
Ruthénium...........	29,7	2Ru....	29,5
	99,9		100,0

Le métal grillé à l'air devient le protoxyde qui a la composition suivante :

	Observé.		Calculé.
Ruthénium.........	85,9	Ru......	86,8
Oxygène...........	14,1	O.......	13,2
	100,0		100,0

Enfin, après toutes ces expériences, le métal qui a été dégagé de cette dernière composition avait une densité très-voisine de 11,3 (1), ce qui le caractérise de la manière la plus précise : car l'iridium pèse 21,15.

Nous ferons remarquer encore une fois que la densité du métal fondu est le meilleur critérium de la pureté du ruthénium. Le mélange de potasse et de salpêtre dissout tant de matières différentes du ruthénium lui-même, que, pour être sûr même qu'on a du ruthénium impur, on est obligé d'avoir recours à ce moyen de vérification. C'est ainsi que des ruthéniums non purifiés donnent des densités variables entre 17 et

(1) Cette densité, prise sur une très-petite quantité de matière, ne peut servir que de vérification.

14 (1), et ne sont jamais exempts d'iridium. Bien plus, si on prend, comme nous l'avons fait, des osmiures en grains entièrement privés de ruthénium et qu'on les attaque par le mélange de nitre et de potasse, on obtient une liqueur bleu foncé dont on extrait facilement un métal qui, fondu et affiné, a une densité de 21, 15 comme l'iridium pur. Ainsi, en attaquant 32^{gr},30 d'iridium métallique provenant d'osmium en grain, on a obtenu 4^{gr},43, soit 14 pour 100 d'un métal soluble dans le flux alcalin, et qui après fusion pesait 21,2. Il possède en outre toutes les réactions colorées de l'iridium.

Alliages de ruthénium. — Le zinc fait avec le ruthénium un alliage qui se présente sous formes de prismes hexagonaux très-probablement réguliers, formés à la suite d'une évaporation presque complète du zinc. Cet alliage prend feu à l'air et brûle avec une faible déflagration. Sa composition n'a pu être déterminée, faute de matière.

L'alliage de ruthénium et d'étain cristallise en cubes, dont l'angle a été trouvé exactement de 90 degrés. C'est peut-être le plus bel alliage que l'on puisse produire; comparable aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé par la beauté et la dimension de ses cristaux, il se prépare avec la plus grande facilité. Il suffit de chauffer au rouge dans un creuset de charbon le ruthénium avec dix à quinze fois son poids d'étain, d'attaquer la matière refroidie par l'acide muriatique. On trouve une géode de cristaux magnifiques dont la composition est :

Ruthénium........	33	Ru......	31 (2)
Etain.............	67	2 Sn.....	69
	100		100

(1) Le rhuténium de densité 14 contient :

Rhuténium..................	88,7
Iridium.....................	11,3
	100,0

(2) Le ruthénium employé n'était pas assez pur pour qu'on pût espérer des nombres plus concordants.

Nous ne terminerons pas cet article sans rendre un éclatant hommage à la sagacité et à la précision avec laquelle l'auteur de la découverte du ruthénium, M. Claus, a traité ce sujet (1), sur lequel il n'aurait laissé rien à faire, s'il avait eu à sa disposition les méthodes par voie sèche dont nous avons fait usage presque exclusivement. Cependant nous savons par expérience combien ce sujet est difficile, surtout quand on veut obtenir des résultats aussi précis que ceux qui sont consignés dans les beaux Mémoires de M. Claus.

§ III. — *Palladium.*

Le palladium est le plus fusible de tous les métaux du platine. Les fourneaux qui servent à la fusion du platine l'amènent à l'état liquide avec une facilité extrême. Quand on le soumet, au moyen du chalumeau à gaz tonnants, à la température de fusion de l'iridium, il disparaît en tournant et répandant des vapeurs vertes qui se condensent en une poussière d'une couleur bistre, mélange de métal et de son oxyde (1). Cette expérience doit se faire sur une petite coupelle creusée dans un morceau de chaux vive.

Le palladium, chauffé au contact de l'air et maintenu en fusion dans une atmosphère oxydante, roche comme l'argent au moment de sa solidification. Seulement l'oxygène ne se dégageant qu'au moment où la couche supérieure du métal est figée, le lingot qui a roché est caverneux, quoique sa surface soit parfaitement régulière. Le palladium, très-voisin de l'argent, est plus oxydable que lui à basse

---

(1) Lorsqu'on soumet l'argent à cette température si élevée en ayant soin de maintenir l'oxygène un peu en excès dans la flamme, on voit l'argent bouillir comme du mercure et disparaître en fumées d'oxyde que l'on peut condenser sur des fragments de creuset ou sur la chaux dans laquelle on a creusé la petite coupelle dans laquelle on fait cette expérience. L'oxyde d'argent ainsi produit est jaune clair, comme un *enduit* de plomb, mais moins foncé de couleur.

température. Aussi sa surface est-elle toujours ternie par une très-légère couche d'oxyde.

Aussi quand on veut avec le palladium faire l'expérience de la lampe sans flamme, il faut commencer par chauffer sa surface dans une flamme réductrice. On réussit très-bien ces expériences en mettant une plaque de palladium dans un courant de gaz d'éclairage mêlé d'air, tel qu'il sort de la toile métallique d'une lampe ordinaire. Avec cette lampe on chauffe la lame métallique, puis on éteint la flamme en fermant le robinet de gaz. Quelques instants après, le métal étant encore un peu chaud, on rend le gaz, et le palladium devient incandescent.

La densité du palladium pur, fondu et non écroui, est de 11,4 à la température de 22°,5.

Alliages de palladium. — Le palladium est soluble dans le zinc, mais ne s'y combine pas : car après l'action de l'acide muriatique sur un alliage de zinc et de palladium, on ne retrouve que du palladium. Avec l'étain il en est autrement. En fondant du palladium avec six fois son poids d'étain, chauffant au rouge, laissant refroidir et reprenant par l'acide muriatique, il reste une combinaison cristallisée en lamelles fines et brillantes, qui a pour composition :

Palladium......	57,4	Pd^3.......	57,4
Etain..........	42,6	Sn^2.......	42,6
	100,0		100,0

L'argent et le cuivre, qui ont avec le palladium une grande analogie, donnent par ce procédé des alliages avec l'étain tout à fait semblables par leur forme et leur composition :

			Calculé.				Calculé.
Argent..	73,7	Ag^3...	73,3	Cuivre..	44,8	Cu^3..	44,9
Etain...	26,3	Sn^2...	26,7	Etain...	55,2	Sn^2..	55,1
	100,0		100,0		100,0		100,0

§ IV. — *Rhodium.*

Il est facile d'avoir du rhodium en attaquant les résidus de platine par un procédé quelconque, et en particulier par le procédé de M. Wöhler, c'est-à-dire au moyen du chlore que l'on fait agir sur un mélange de sel marin et de résidus, précipitant l'iridium par le sel ammoniac et recherchant le rhodium dans les produits solubles.

Le rhodium réduit par l'hydrogène devra être purifié de la manière que nous décrirons plus tard. Mais voici le procédé complet que nous recommandons.

Il y a parmi les résidus de platine une matière particulière dans laquelle on doit rechercher de préférence le rhodium. C'est celle que l'on obtient dans les fabriques quand on précipite par le fer les eaux mères d'où on a précipité le platine. Nous donnerons un peu plus tard, à l'article des résidus de platine, la composition de ces matières. Nous nous contenterons d'exposer le procédé général par lequel nous en extrayons le rhodium pur de toute espèce de résidus. On commence d'abord par fondre ces résidus avec leur poids de plomb et deux fois leur poids de litharge. Quand le creuset dans lequel on opère est bien rouge, la litharge bien liquide, on agite une ou deux fois, on laisse refroidir lentement, et on retire le culot de plomb qu'on nettoie bien et qui contient tous les métaux moins oxydables que le plomb renfermés dans ces résidus. On attaque le plomb par l'acide nitrique étendu de son poids d'eau, ce qui enlève en outre du plomb, le cuivre et le palladium. La substance pulvérulente et métallique qui reste est bien lavée, puis mêlée avec un soin extrême avec cinq fois son poids de bioxyde de barium pulvérisé qu'on pèse exactement. La matière introduite dans un creuset de terre est portée au rouge pendant une à deux heures, reprise par l'eau, puis par l'eau régale qui chasse une grande quantité d'osmium qu'on perd ou que l'on re-

cueille par distillation à l'état d'acide osmique. Quand la liqueur a perdu toute odeur, on y ajoute un poids d'acide sulfurique tel, que la baryte soit totalement expulsée du mélange des chlorures. On fait bouillir, on filtre, on fait évaporer en ajoutant à la liqueur d'abord un peu d'acide nitrique, puis, au bout de quelque temps, un grand excès de sel ammoniac. On évapore à sec en chauffant à 100 degrés et on lave avec une solution concentrée de sel ammoniac qui enlève tout le rhodium, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus sensiblement colorées en rose. On évapore la liqueur filtrée avec un grand excès d'acide nitrique qui détruit le sel ammoniac, et, quand il ne reste plus que le sel de rhodium, on achève l'évaporation dans un creuset de porcelaine, on mouille la matière avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, on la mélange avec trois à quatre fois son poids de soufre. On introduit le creuset de porcelaine muni de son couvercle dans un creuset de terre et on remplit l'intervalle par de la brasque. On chauffe le tout au rouge vif et il reste dans le creuset du rhodium métallique, qu'on peut considérer comme pur à très-peu près quand on l'a fait bouillir longtemps successivement avec de l'eau régale et de l'acide sulfurique concentrés.

Pour obtenir le rhodium avec les qualités que nous allons lui trouver, il faut lui faire subir une autre purification. En effet, ce rhodium, rapproché par le marteau, présentera bien cette malléabilité équivoque qu'on lui attribue; mais une fois fondu il la perdra presque entièrement par suite de l'incorporation dans la masse entière des impuretés mélangées mécaniquement dans le métal. Pour obtenir du rhodium irréprochable, on le mêle avec trois à quatre fois son poids de zinc, on le fond au rouge faible, on brasse bien, on laisse un peu reposer et on coule. Au moment où l'alliage se fait, il se développe une chaleur telle, qu'une partie du zinc peut être volatilisée; il faut recouvrir alors le creuset avec le plus grand soin. L'alliage traité par l'acide muriatique concentré laisse dissoudre beaucoup de

zinc et se résout en une matière cristallisée qui n'est autre qu'un alliage à proportions définies de zinc et de rhodium. Celui-ci est dissous par l'eau régale ; la dissolution traitée par un excès d'ammoniaque jusqu'à dissolution complète ou à peu près complète du précipité (1). Après quelque temps d'ébullition et une évaporation convenable, on obtient le sel jaune ou chloramidure de rhodium (2) que l'on fait cristalliser plusieurs fois, et qui, calciné avec un peu de soufre dans un creuset de charbon à une haute température, donne du rhodium pur et aggloméré qu'on peut ensuite fondre sans perte.

La fusion du rhodium peut s'opérer soit au moyen du chalumeau que nous avons décrit et d'une petite coupelle en chaux, soit dans les fours en chaux qui servent à la fusion du platine et dont il sera question plus loin.

Le rhodium fond moins facilement que le platine, si bien que le même feu, qui permet d'amener à l'état liquide 300 grammes de platine, ne liquéfie dans le même temps que 40 à 50 grammes de rhodium. Nous n'avons observé aucune apparence de volatilité dans ce métal ; mais il s'oxyde très-superficiellement comme le palladium et roche de la même manière que lui. La surface du lingot est souvent bleuâtre. Quand le rhodium a été ainsi fondu au contact de la chaux,

---

(1) Ce mode de purification par l'ammoniaque et la cristallisation du chloramidure de rhodium est applicable à toutes les dissolutions de rhodium contenant peu d'iridium. Le zinc que nous ajoutons au rhodium pour faciliter sa dissolution est pour nous un réactif volatil qui ne résistera pas à l'action du feu, quand on fondra le rhodium : il ne faut donc pas se préoccuper de sa présence possible dans le sel jaune qui a cristallisé deux ou trois fois.

(2) L'analyse de ce sel nous a donné les résultats suivants qui confirment l'analyse de M. Claus :

	Trouvé.		Calculé.
Rhodium	34,6	2 Rh	35,2
Chlore	65,4	3 Cl	36,0
Ammoniaque		5 Az H³	28,8
	100,0		100,0

il se trouve débarrassé du silicium qui l'accompagne toujours, de l'osmium dont les dernières traces ne disparaissent qu'au plus grand feu et il acquiert des propriétés physiques éminemment utilisables. Moins blanc et moins éclatant que l'argent, il a à peu près le même ton que l'aluminium. Il est ductile et malléable, mais seulement à l'état d'une grande pureté, au moins après sa fusion. C'est une épreuve à laquelle ne résiste pas toujours le rhodium que l'on trouve dans le commerce et qui cependant, à l'état de mousse rapprochée, paraît susceptible de se travailler avec quelque facilité.

La densité du rhodium à l'état de pureté et fondu est de 12,1.

Alliages. — Les alliages du rhodium sont, au moins pour ceux que nous avons examinés, très-curieux en ce sens qu'ils sont de véritables combinaisons, comme pouvait le faire pressentir la haute température qui se développe au moment de leur formation.

Nous avons déjà décrit la préparation de l'alliage cristallisé de zinc et de rhodium. Il résiste à l'action de l'acide muriatique ; mais, chose curieuse, au contact de l'air et de l'acide il y a bientôt une coloration rose très-marquée qui décèle une oxydation des deux métaux sous la double influence de l'air et de l'acide.

Sa composition est :

Rhodium....	43,7	Rh...	44,5
Zinc........	56,3	Zn^2...	55,5
	100,0		100,0

On prépare de la même manière un alliage d'étain et de rhodium. L'acide muriatique laisse une substance cristallisée noire et brillante, fusible à une haute température, et dont la composition s'obtient facilement au moyen de l'action du chlore qui la transforme en chlorure d'étain volatil que l'on dose à l'état d'acide stannique et en chlorure de

rhodium rouge-rosé qui est fixe, insoluble dans l'eau régale, et qui a pour composition Rh Cl : on peut doser le rhodium à l'état métallique en le réduisant par l'hydrogène. On a ainsi les rapports suivants :

			Calculé.
Etain...........	53,2	Sn.....	53,1
Rhodium p. d.. .	46,8	Rh	46,9
	100,0		100,0

§ V. — *Platine.*

Après le palladium, le platine est le métal le plus fusible du groupe. Une fois qu'il a été fondu, si on élève beaucoup la température et qu'on en prolonge l'action sur le bouton, le métal se volatilise sensiblement. Il présente au moment de sa solidification le phénomène de rochage qu'on n'avait observé jusqu'ici que pour l'argent. Pour faire rocher le platine, il faut maintenir en fusion dans de la chaux pendant longtemps une masse de 500 à 600 grammes de métal au moins et découvrir brusquement le bain métallique. Quand on le laisse refroidir lentement, le platine ne roche pas.

La meilleure manière de se procurer du platine pur est de le fondre et de l'*affiner* dans la chaux. On trouve dans le commerce du platine de deuxième et de troisième dissolution qui est à peu près dénué d'iridium, mais qui contient toujours des traces d'osmium et un peu de silicium. La fusion dans la chaux au feu d'oxydation l'affine avec une perfection extrême, de l'acide osmique se dégage, et le silicium passe à l'état de silicate de chaux qui fond en une perle incolore qu'on voit s'agiter rapidement sur la surface du métal jusqu'à ce qu'elle arrive sur les bords et qu'elle soit absorbée par les parois du four.

Le platine fondu et affiné est un métal aussi *doux* que le cuivre, ce qui a été constaté à la Monnaie de Paris : il est plus blanc que le platine ordinaire, et ne possède pas

cette porosité qui a jusqu'ici mis obstacle à la fabrication d'un doublé de platine imperméable (1).

Le platine fondu possède encore la propriété de condenser les gaz à sa surface et de produire les phénomènes de la lampe sans flamme.

Sa densité est égale à 21,15, et moindre que la densité du platine ordinaire qui a subi, pour être travaillé, l'action d'un écrouissage extrêmement énergique.

Fusion du platine. — Nous allons décrire l'appareil avec lequel nous avons pu fondre le platine en opérant sur des quantités relativement considérables, et le couler en lingotière comme un métal d'une fusibilité ordinaire.

Le combustible que nous avons employé le plus souvent est le gaz de l'éclairage. Cependant on peut se servir de l'hydrogène qui donne même une chaleur plus considérable, au moins quand il est pur. La combustion est alimentée par un courant d'oxygène, et la distribution des gaz se fait avec le chalumeau de la *fig.* 10, sur la description duquel nous ne reviendrons pas. Nous ferons remarquer seulement que pour fondre des quantités assez considérables de platine, 12 à 15 kilogrammes par exemple, il faut que les robinets de cet appareil, surtout celui qui amène le gaz de l'éclairage, soient d'une section considérable, laissant 1 centimètre carré ou au moins 75 millimètres carrés d'ouverture pour le débit du gaz. Le *bout* de platine du chalumeau ou plutôt le trou par où s'échappe l'oxygène doit alors avoir 2 millimètres au moins de diamètre. On

---

(1) M. Savard, qui possède une des fabriques de doublé les plus importantes de Paris, a fait à ce sujet des essais extrêmement intéressants dont il ne nous est pas encore possible de donner les résultats, parce qu'ils ne sont pas terminés. A propos de ces expériences, M. Savard a eu la complaisance de mettre à notre disposition une masse de platine de 4 kilogrammes qui nous a servi pour les premiers essais que nous avons tentés, et les outils principaux d'un magnifique atelier de laminage où nous avons pu étudier, grâce à lui, les propriétés physiques des métaux que nous avons obtenus successivement dans le courant de ce travail.

doit pouvoir donner une pression de 4 à 10 centimètres de mercure au gaz oxygène.

Le four (voyez *fig.* 8) où se fait la combustion est en chaux cerclée avec des fils de fer. Il se compose de deux parties : 1° la voute AA prise dans un morceau de chaux cylindrique, légèrement cintrée à sa partie inférieure et percée en Q d'un trou conique par où pénètre le chalumeau CE; 2° d'une sole B creusée dans un autre morceau de chaux également cylindrique. On doit lui donner une profondeur telle, que le platine fondu y occupe une épaisseur de 3 à 4 millimètres au plus. A la partie antérieure D, qui doit faire une légère saillie, on pratique avec une râpe une rainure, légèrement inclinée en dedans, qui doit en même temps servir de trou de coulée et d'issue pour la flamme. Pour faire une fusion, on ajuste les diverses pièces en chaux de cet appareil de manière à leur donner la disposition figurée dans notre dessin, puis, tenant à la main le chalumeau, on ouvre le robinet H (*fig.* 10), on donne un assez faible courant de gaz combustible et, en tournant le robinet O (*fig.* 10), l'oxygène nécessaire pour le brûler. On plonge aussi la flamme dans l'appareil par le trou P (*fig.* 8), de manière à éviter une petite explosion qui pourrait projeter la chaux de l'appareil. On chauffe lentement les parois du four en augmentant peu à peu la vitesse des gaz, jusqu'à ce qu'on ait atteint le maximum de température. Avec une lame de platine qu'on introduit par le rampant D (*fig.* 8), et que l'on met sur le jet de gaz, on voit où est fixé le maximum de température, c'est-à-dire le point où la fusion se fait le plus vite; on l'abaisse ou on le relève au besoin en desserrant la vis P (*fig.* 10) et abaissant ou élevant l'orifice du *bout* de platine qui amène l'oxygène. On assujettit la vis et on introduit peu à peu le platine par l'ouverture D. Si ce platine est en lames minces de moins d'un millimètre d'épaisseur, on a à peine le temps de les introduire. On les voit disparaître et fondre presque au moment où elles en-

trent dans le four. L'oxygène doit arriver avec une certaine pression, de 4 à 5 centimètres de mercure environ, et doit agiter le platine d'un mouvement gyratoire, ce qui régularise la température dans toute sa masse.

Quand on ne veut pas couler le platine, la fusion étant complète, l'affinage terminé, ce que l'on voit à ce qu'il ne se forme plus de matière vitreuse à la surface du platine, on diminue peu à peu la vitesse des deux gaz, laissant toujours dominer le gaz réducteur, mais en très-léger excès. Ce gaz détermine une production d'eau ou d'acide carbonique très-rapide aux dépens du gaz combustible et de l'oxygène dissous dans le platine; il se manifeste alors une ébullition très-sensible dans la masse métallique. Peu à peu la solidification s'opère jusqu'au centre, et l'on éteint entièrement le foyer. Il y a toujours projection de platine à la voûte du four; on le recueille après l'opération avec la plus grande facilité.

Quand on veut couler le platine, on prépare une lingotière soit en fonte épaisse et bien frottée avec de la plombagine, soit en charbon de cornues, ou en chaux. Ces dernières se fabriquent avec la plus grande facilité avec des plaques de la matière, sciées et maintenues par du fil de fer. On enlève la voûte, on saisit le foyer avec des pinces, et on coule le platine sans se presser, comme on le ferait pour un métal ordinaire. La seule difficulté, que l'habitude apprend à surmonter, c'est de pouvoir en même temps distinguer la surface éblouissante du platine et l'ouverture béante de la lingotière afin de verser à coup sûr. Il ne faut jamais couler à la pince une quantité de platine supérieure à 3 ou 4 kilogrammes. On courrait un trop grand danger dans le cas où la pince ou toute autre partie de l'appareil céderait. Il faut (comme nous l'avons fait en opérant sur 12 kilogrammes de platine à la fois), employer un four (voyez *fig.* 9) construit d'après les mêmes principes que celui que nous venons de décrire, mais composé, à cause de sa grandeur, avec des mor-

ceaux de chaux ajustés comme des briques dans un appareil cylindrique en tôle, où on les dispose avec une grande facilité, en y creusant ensuite la sole K. La voûte V est elle-même composée de plusieurs morceaux de chaux assemblés et maintenus par un cercle en fer très-solide et muni d'une vis de pression; quand les morceaux de chaux sont bien assemblés et serrés, on travaille la surface de la voûte et on perce le trou Q avec la plus grande facilité. Le foyer contenu dans le cylindre de tôle K est rendu mobile autour de deux supports LL à charnière, disposés de telle sorte que la ligne horizontale qui joint les charnières passe par le trou de coulée D, de sorte que lorsque avec une queue S, attachée au cylindre de tôle, on le soulève, tout l'appareil tourne autour de cette ligne LL, et le liquide contenu sur la sole du four s'écoule en D, sans que le point D lui-même se déplace. On peut essayer cette petite manœuvre très-simple en remplissant la sole avec du mercure, et effectuer la coulée avec ce métal avant de la faire avec le platine fondu. Les principes sur lesquels nous nous sommes appuyés pour construire nos appareils sont fort simples :

1°. La chaux est peut-être le corps le plus mauvais conducteur que l'on connaisse, si bien qu'à travers une épaisseur de 2 centimètres au plus, l'appareil étant plein de platine fondu, l'extérieur est à peine à 150 degrés.

2°. La chaux est le corps qui rayonne la chaleur et la lumière avec le plus de perfection; c'est à cause de cela qu'on l'a choisi pour obtenir la lumière Drummond. Ce sont donc les meilleures parois que l'on puisse donner à un four à réverbère de cette espèce.

3°. La chaux agit sur toutes les impuretés dont on a intérêt à débarrasser le platine, fer, cuivre, silicium, etc., et les transforme en combinaisons fusibles qui pénètrent sa substance si poreuse. Elle agit comme une coupelle dont la matière purifierait le métal qu'on y fond.

Une expérience faite au laboratoire de l'Ecole Normale

avec des gazomètres de 1400 à 1500 litres d'oxygène et le gaz de l'éclairage, au moyen de l'appareil à charnières dont il vient d'être question, a donné les résultats suivants :

En quarante-deux minutes, dans lesquelles est compris le temps nécessaire à la détermination des proportions de gaz nécessaires et les tâtonnements inséparables de la manipulation d'un appareil qu'on ne connaît pas encore, nous avons fondu $11^{kil},595$ de platine en monnaie de Russie. Après la fusion on a été obligé d'affiner le métal qui contenait un peu d'osmium et des quantités notables de silicium, puis on l'a coulé dans une lingotière de charbon de cornues où il s'est maintenu liquide pendant un temps considérable. La dépense de gaz oxygène a été de 1200 litres, et la perte de poids du platine de 135 grammes, dont la moitié consistait en pertes mécaniques, provenant des projections pendant la coulée, de sorte que la perte réelle a été estimée à $\frac{1}{2}$ pour 100 au plus du poids du platine : ce qui correspond à très-peu près aux impuretés que contenait ce platine (1).

Ainsi, affinage compris, chaque kilogramme de platine exige pour sa fusion 100 litres de gaz oxygène. Mais l'affinage en dépense presque autant que la fusion : car dans des expériences de ce genre faites avec du platine très-pur appartenant à M. Savard, en opérant sur 3 kilogrammes, quantité déjà trop faible pour une pareille détermination, la quantité d'oxygène nécessaire pour fondre chaque kilogramme de platine a été de 60 litres seulement.

Le moulage du platine exige les mêmes précautions que le moulage de l'argent. D'après les essais faits au moyen des outils de M. Savard, et de son platine, que nous avons refondu bien des fois grâce à son extrême obligeance, nous

---

(1) MM. Desmoutis et Chapuis avaient bien voulu fournir le platine qui a servi à cette expérience. Dans une autre expérience faite également avec de la monnaie de platine russe due à l'obligeance de M. Mathey, de Londres, $3^{kil},110$ ont perdu 10 grammes, soit $\frac{1}{311} = 0,0032$

avons eu avec la même matière des lingots mal réussis, malléables, mais bulleux, et le plus souvent une matière irréprochable, comparable au métal le plus doux. Il y a donc dans cette opération un tour de main à trouver pour la faire réussir à coup sûr. Ceci est du domaine de la pratique.

Nous avons préparé notre oxygène au moyen du bioxyde de manganèse et de bouteilles à mercure que nous avons chauffées dans un petit four à réverbère (*fig.* 1, *Pl. II*) au moyen d'une couche épaisse de houille aussi collante que possible, pour éviter de brûler les bouteilles en les enveloppant d'une flamme très-fuligineuse.

Chaque bouteille à mercure (1, 2, 3, 4, 5, 6) contient 5 kilogrammes de manganèse : elle sert presque indéfiniment quand elle est suffisamment ménagée. Après l'avoir chargée, on la place dans le four à réverbère, horizontalement ou verticalement, à volonté; nous supposerons qu'on la dispose horizontalement : un tube de fer un peu conique à une de ses extrémités, enfoncé à coups de maillet dans l'ouverture de la bouteille à mercure et luté avec de la terre à poêle, conduit, au moyen de tubes de caoutchouc, le gaz oxygène dans un petit barillet de cuivre (*fig.* 6) contenant de l'eau et recevant les tubes venant des bouteilles à mercure, de manière à les isoler les uns des autres au moyen de la couche d'eau que les gaz sont forcés de traverser. A la partie latérale et supérieure du barillet, un tube horizontal d'abord, puis légèrement incliné, amène les gaz et l'eau condensée dans un flacon plein de chaux éteinte ou d'une dissolution de soude caustique où l'oxygène perd son acide carbonique. Ce vase doit être refroidi si le barillet ne l'est pas, parce que l'eau que contient le peroxyde de manganèse, y arrivant en vapeur, pourrait l'échauffer outre mesure. De là le gaz passe dans le gazomètre plein d'eau, dont on règle l'écoulement de telle manière, que la pression doit toujours être de quelques centimètres d'eau supérieure à la pression atmosphérique.

La forme du four à réverbère que nous employons à

l'Ecole Normale est tellement simple, qu'elle n'a pas besoin de description. La vue de la *fig.* 1, avec ses dimensions qui sont à l'échelle, suppléera à une description. Seulement nous observerons que les trois premières bouteilles (1, 2, 3) doivent être très-rapprochées pour diminuer autant qu'il est nécessaire la vitesse de la flamme. La première bouteille doit toucher à peu près la voûte; la seconde, placée sur la même ligne verticale, doit être très-rapprochée de la première, et la troisième seulement doit laisser entre elle et la sole du four l'espace nécessaire pour donner passage à presque toute la flamme. Après cela les trois autres (1) sont réparties *régulièrement* dans l'espace qui reste. Il faut se souvenir que la flamme et la chaleur tendent toujours à monter et qu'on a toujours intérêt à la faire descendre.

La *fig.* 6 indique la disposition du barillet avec ses tubes A d'arrivée du gaz; le trou B de sortie qui détermine le niveau de l'eau, et le manomètre M qui donne la pression du gaz. Il est refroidi par un courant d'eau froide.

La *fig.* 5 donne la construction de nos gazomètres que nous faisons en zinc et d'une simplicité extrême. Le robinet d'écoulement de l'eau A sert aussi à l'introduction de l'eau qui doit chasser le gaz, lorsqu'on veut s'en servir : il doit avoir une grande section, et pour un gazomètre de 800 litres il doit porter au moins 2 centimètres carrés de section. Le robinet B sert aussi alternativement à l'introduction et à la sortie du gaz oxygène. Le manomètre M contient du mercure et indique la pression pendant que le gazomètre se vide. Enfin un tube de verre N, lié par des tubes de caoutchouc à deux petites tubulures TT latérales communiquant avec l'intérieur du gazomètre, permet de constater le niveau de l'eau.

---

(1) Quand on n'en met que cinq, c'est la sixième bouteille dont la place doit rester vide.

Le prix de revient de l'oxygène peut être calculé très-facilement. 100 kilogrammes de manganèse d'Allemagne à 75 degrés reviennent à 26 francs, et on a intérêt à prendre cette qualité très-estimée, parce qu'après avoir servi à faire de l'oxygène, le manganèse étant aussi bon, si ce n'est meilleur qu'auparavant, pour les verriers, on le reprend pour 10 francs les 100 kilogrammes, ce qui fait revenir à un peu plus de 17 francs les 100 kilogrammes de manganèse. D'après nos expériences, 25 kilogrammes de manganèse à 26 francs donnent 1500 litres d'oxygène, ce qui fait que

100 kilogrammes de manganèse donnent 6 mètres cubes ou $8^{kil},6$ d'oxygène.

On voit qu'en pratique nous avons obtenu le tiers environ de l'oxygène que contiennent 100 kilogrammes de manganèse (ou 75 kilogrammes de manganèse pur) à 75 degrés, c'est-à-dire à très-peu près la quantité théorique. Nous nous sommes servis de manganèses très-riches et cependant plus chers à proportion que les manganèses pauvres qu'on aurait cependant intérêt à employer, parce que le chauffage et les vases ont une très-faible valeur, relativement au prix du manganèse. D'après ces expériences, chaque mètre cube revient à 3 francs, en comptant le manganèse à 17 francs les 100 kilogrammes; et en estimant largement les prix de combustible, de vases, etc., on arriverait au plus à 4 francs le mètre cube. Le prix de fusion d'un kilogramme de platine affiné serait donc au plus égal à $0^{fr},40$, et d'un kilogramme de platine pur à $0^{fr},24$.

La quantité de gaz de l'éclairage employé à fondre $11^{kil},595$ de platine a été à peine de quelques centaines de litres, de sorte que sa valeur disparaît ici entièrement et ne peut entrer en ligne de compte, surtout quand les chiffres ne doivent pas avoir une exactitude plus grande que celle qui résulte naturellement d'expériences faites dans un laboratoire et sur une petite échelle.

Si on emploie de l'hydrogène, nous avons dit qu'on obtenait une température plus élevée. Nous préparons l'hydrogène soit dans un appareil de M. Desbassayns de Richemond, contenant 60 litres, et où l'on met 100 kilogrammes de zinc, soit au moyen d'un flacon ou bombonne de verre ou de grès tubulé par le bas, contenant 50 à 60 litres et rempli exactement avec du zinc en morceaux. Un tube en U amène de l'acide sulfurique au 10ᵉ à la partie supérieure du zinc, et le sulfate de zinc s'écoule par un tube de cuivre muni d'un robinet également en cuivre qu'il faut laver après chaque opération. On règle l'écoulement de ce robinet de manière que le liquide saturé de zinc, après avoir traversé la couche de métal de la bombonne, ne puisse s'y accumuler. Un tube de verre communiquant en haut et en bas par des tubes de caoutchouc avec l'intérieur de la bombonne donne le niveau du liquide qu'elle contient. La bombonne doit être constamment aspergée d'eau froide pour empêcher toute élévation de température. Ce point est très-important. Au bouchon qui est à la partie supérieure de la bombonne est adapté un tube recourbé plongeant dans une éprouvette pleine d'eau et haute de 20 à 30 centimètres. C'est une soupape de sûreté par laquelle s'échappe l'hydrogène quand on suspend ou même qu'on ralentit son écoulement. Le générateur d'hydrogène peut être en plomb ou mieux en cuivre doublé de plomb. Il est bon alors qu'il soit plongé entièrement dans un grand baquet d'eau que l'on renouvelle constamment : il faut empêcher par tous les moyens possibles l'eau, dont la vapeur se condense dans les tubes qui amènent le gaz au chalumeau, d'y séjourner, ce qui déterminerait des oscillations dans la pression dont l'effet serait très-nuisible à l'opération. Nous le répétons encore, tous les robinets, tous les tuyaux de conduite de ces différents gaz, surtout quand on emploie le gaz de l'éclairage, doivent être à large section.

La méthode que nous venons d'exposer, appliquée à la

révivification du vieux platine, donne des résultats excellents. Aucun métal étranger, excepté l'iridium et le rhodium, ne peuvent exister dans le platine après qu'il a été fondu et affiné par les procédés que nous avons décrits. Toutes les matières qui attaquent le plus facilement le platine, le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'or avec lequel on le soude, le fer, le cuivre, le palladium, l'osmium, s'en séparent soit par l'oxydation et l'absorption par la chaux, soit par la volatilisation. Le platine contenant de l'or, du palladium, laisse échapper ces métaux à l'état de vapeur, et on peut les recueillir avec facilité en faisant entrer la flamme qui sort du four dans un tuyau de terre où elle dépose toutes les matières étrangères volatiles, sauf l'acide osmique qui se condense lui-même si l'on met un vase plein d'ammoniaque dans le trajet des vapeurs. D'ailleurs une partie de l'osmium se dépose dans le tube à l'état métallique, soit qu'il se volatilise dans le courant gazeux de la flamme, soit que l'acide osmique produit dans le foyer se réduise plus loin dans le tube de condensation.

La forme des fours que nous avons employés pourrait être légèrement modifiée et devenir par exemple elliptique ou rectangulaire, si l'on voulait opérer la fusion au moyen de deux chalumeaux. Il est évident que les quantités de platine qu'on pourrait y fondre sont illimitées : c'est ce qui a frappé toutes les personnes qui ont assisté à nos expériences et qui ont constaté avec nous que le platine est un métal extrêmement facile à fondre, à couler et même à mouler ; car le platine reste très-longtemps fondu dans un moule en chaux préalablement chauffé à 500 ou 600 degrés. D'ailleurs on pourrait fondre le platine dans des fours séparés contenant 25 à 50 kilogrammes, et en verser en même temps le contenu dans le même moule, comme on le fait pour l'acier. Seulement nous recommanderons de ne donner jamais plus de 4 à 5 centimètres d'épaisseur au bain de platine, à moins qu'on ne l'agite constamment soit par le

vent forcé des chalumeaux, soit au moyen de ringards en chaux ou magnésie fortement cuits, et cela parce que le platine n'est pas assez bon conducteur pour rester parfaitement liquide sous une épaisseur plus considérable. On risquerait autrement de manquer soit l'affinage, soit même la fusion de la masse métallique.

Alliages du platine. — L'étain et le platine forment un alliage bien cristallisé en cubes, au moins en rhomboèdres dont les angles sont très-voisins de 90 (les faces sont toujours peu miroitantes); leur composition est donnée par la formule

	Observé.		
Platine....	52,9	Pt^2....	52,6
Étain.....	47,1	Sn^3. ..	47,4
	100,0		100,0

On l'obtient en faisant fondre du platine avec six fois son poids de zinc, laissant refroidir lentement et dissolvant avec l'acide muriatique l'excès d'étain qui laisse l'alliage de platine en géodes très-belles et très-élégantes.

Les alliages du platine avec les métaux (1) communs sont presque tous étudiés et ne présentent que peu d'intérêt. Le zinc paraît se combiner avec le platine et donner un alliage cristallisable qu'on obtient en fondant du platine avec un excès de zinc, et attaquant par l'acide muriatique qui dissout l'excès de zinc. Il est très-difficile d'empê-

(1) Les métaux du platine étant infusibles par les moyens employés jusqu'ici, on n'a pu faire de tentatives sérieuses pour obtenir avec eux de véritables alliages. Cependant M. Chapuis nous a montré un alliage de platine et de rhodium provenant de l'agglomération des mousses et qui paraissait assez homogène : nous l'avons fondu bien plus facilement que le rhodium. Après l'affinage qui a enlevé du silicium et un peu d'osmium, l'alliage s'est travaillé à merveille. D'après les observations de M. Chapuis, il est inattaquable par l'eau régale, ce qui en fait une des matières les plus précieuses pour la fabrication de certains vases de chimie. Cet alliage devait contenir 30 pour 100 de rhodium. (*Voir* plus loin pour les autres alliages.)

cher un peu de platine d'échapper à l'action du zinc, ce qui fait que dans nos analyses le platine a toujours été trouvé en excès sur les nombres que donne la formule $Pt^2 Zn^3$ par laquelle se représente manifestement sa composition qui est donnée par les proportions

Zinc.....................	30,4
Platine....................	69,6
	100,0

§ VI. — *Iridium.*

Nous avons obtenu l'iridium en prenant de l'osmiure fin (1) ou pulvérisé par le zinc (*voyez* page 406), en l'attaquant par cinq fois son poids de bioxyde de barium (2) avec les précautions que nous avons déjà indiquées (page 407) au sujet de la préparation du ruthénium. La matière noire obtenue est débarrassée d'acide osmique par l'ébullition dans l'eau régale très-longtemps prolongée. Puis la dissolution est traitée par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire à la précipitation de la baryte qui existe dans la liqueur dont on connaît le poids rigoureusement. Les chlorures métalliques dissous ont une couleur rouge-jaunâtre très-foncée ; on les évapore après avoir ajouté un excès d'acide muriatique, et à la fin on introduit du sel ammoniac en morceaux de manière à saturer la liqueur, et en quantité bien supérieure à ce qui est nécessaire pour précipiter l'iridium. On évapore à sec dans une étuve chauffée à 60 degrés, ou au bain-marie, et quand toute odeur acide a disparu, on lave jusqu'à ce que la liqueur

(1) Cet osmiure s'extrait facilement des résidus de platine, soit par des lavages, soit par une attaque au plomb et à la litharge. *Voyez* plus haut l'article *Rhodium* (page 415). L'osmiure fin se sépare au moyen d'un tamis de soie.

(2) Ou bien trois fois son poids de bioxyde de baryte et une fois son poids de nitrate de baryte.

passe incolore avec une solution concentrée de sel ammoniac qui, en outre des métaux étrangers au platine, enlève le rhodium, puis avec de l'eau un peu moins chargée de sel ammoniac. Il reste sur le filtre le sel rose de ruthénium de M. Claus et surtout du chlorure d'iridium et d'ammoniaque. Ce chlorure d'iridium et d'ammoniaque noir qui reste sur le filtre est séché, puis calciné au rouge naissant de manière à décomposer les sels ammoniacaux d'une manière complète et les chlorures métalliques d'une manière imparfaite. Un courant d'hydrogène enlève les dernières traces de chlore ou d'oxygène, et l'on obtient une mousse métallique dans laquelle aucun alliage n'a pu encore se faire. L'eau régale en extrait quelquefois un peu de platine, mais n'en laisse plus trace; elle enlève encore un peu d'osmium, mais pas tout ce qui s'y trouve, quoiqu'il en reste peu. Cette poudre est fondue dans un mélange de nitre et de potasse, lavée avec soin et chauffée au blanc dans un creuset de charbon, ce qui l'agglomère, et enfin portée dans un petit four en chaux (voyez *fig.* 8) qu'on alimente avec de l'hydrogène pur et de l'oxygène. On chauffe fortement pendant quelque temps et dans une atmosphère oxydante (ce dont on s'aperçoit facilement en mettant une allumette ou un fil de fer dans la flamme qui sort du four : ils doivent y brûler en lançant de vives étincelles). Lorsque toute odeur d'osmium a disparu, on augmente la vitesse des deux gaz de manière que, leurs proportions étant convenablement gardées, l'oxygène s'échappe avec toute la pression des gazomètres, c'est-à-dire de 4 à 5 centimètres de mercure au moins. Alors l'iridium fond peu à peu et finit par devenir aussi liquide que du mercure. Pour fondre 25 grammes d'iridium, il faut, le four une fois chauffé, au moins 200 à 300 litres d'oxygène et par conséquent le double de ce volume d'hydrogène. Le gaz de l'éclairage n'est pas assez pur à Paris pour que nous ayons pu nous en servir pour fondre l'iridium.

Un lingot d'iridium est d'un blanc pur, ressemblant un

peu à l'acier poli dont il a l'éclat. Il cède sous le choc, s'aplatit un peu et se casse comme un métal cristallin. Au blanc il se conduit mieux sous le marteau, et, à cette température et au moyen d'une virole et d'un balancier, nous pensons qu'on pourrait détruire sa texture cristalline et, par suite, le forger, comme on le fait pour le zinc et certains alliages d'aluminium (1).

Densité. — La densité de l'iridium fondu est la même que pour le platine, c'est-à-dire 21,15.

Alliages. — Les alliages de l'iridium avec les métaux communs ont été déjà observés, mais il en est deux qui sont de véritables combinaisons, et en cela intéressants à étudier : c'est l'alliage de zinc ou d'étain avec l'iridium. Ces alliages sont cristallisés et parfaitement définis dans leur composition, comme on peut le voir par l'analyse d'un alliage multiple que nous avons fait avec l'étain et quelques métaux du platine. Nous avons eu, en employant dans cette expérience un excès d'étain, qu'on dissout ensuite par l'acide muriatique un résidu cristallisé très-beau qui, attaqué par le chlore gazeux, contenait :

		Rapport des équivalents.		
Platine...........	32,0	 0,325	0,547	2
Iridium..........	19,5	 0,198		
Rhodium.........	1,2	 0,024		
Etain............	47,3	....	0,802	3
	100,0			

Quand on fond de l'osmiure d'iridium avec cinq ou six fois son poids d'étain, qu'on maintient longtemps l'alliage au rouge vif dans un creuset de charbon, qu'on laisse ensuite refroidir lentement la matière et qu'on la traite par

(1) C'est M. Hulot, de la Monnaie de Paris, qui, à notre connaissance, a fait le premier usage de ce moyen mécanique pour rendre malléables des métaux cristallisés par la fusion et susceptibles, en perdant leur texture, de pouvoir être travaillés.

l'acide muriatique, il se dissout du zinc avec des traces d'iridium, et il reste de l'osmium cristallisé en poussière très-fine qu'on peut séparer par le tamis et un alliage d'une grande beauté, brillant, en gros cristaux et dont toutes les faces ont entre elles une inclinaison de 90 degrés. Ce sont des cubes formant souvent des trémises comme le sel marin. Ces cristaux ont souvent plusieurs millimètres de longueur. Ils sont inattaquables par l'eau régale.

Pour les analyser on les a traités au rouge vif dans une nacelle et un tube de porcelaine par un courant d'hydrogène sulfuré; il se forme du sulfure d'étain volatil qu'on peut recueillir, et il reste de l'iridium parfaitement dépouillé d'étain. Ce mode d'expulsion de l'étain par la volatilité de son sulfure est d'une grande perfection : il est souvent employé dans les analyses au laboratoire de l'Ecole Normale. On obtient ainsi :

Étain............ ...	56,6
Iridium.............	43,4
	100,0

La formule qui convient le mieux à ces nombres est la formule

$$Sn^2 Ir,$$

qui n'exige que 54,6 pour 100 d'étain. Mais on observera que l'osmiure d'où provient l'alliage renferme toujours une quantité notable de rhodium, que le rhodium a un équivalent de moitié moindre que l'équivalent de l'iridium, de sorte que la formule

$$Sn^2 Ir$$

doit être considérée comme confirmée par les résultats de notre analyse.

L'alliage de zinc et d'iridium n'est pas cristallisé et ne présente aucun intérêt.

Les alliages de métaux de platine avec l'iridium ont été l'objet d'études très-longues, dont nous allons donner les détails.

L'iridium et le platine s'unissent très-facilement quand l'iridium est en petite quantité, si bien même, qu'il y a bien peu de platine dans le commerce qui en soit entièrement exempt. Le platine absolument pur est aussi mou que l'argent, aussi ductile que l'or, et des traces seulement d'iridium suffisent pour lui donner cette roideur qui est avantageuse dans la plupart de ses emplois. Berzélius avait déjà fait cette observation. On croyait cependant que de très-petites quantités d'iridium suffisaient pour rendre le platine cassant et impossible à travailler. C'est vrai en effet pour ces alliages que l'on prépare la plupart du temps sans le vouloir en précipitant ensemble de l'iridium avec le platine. Il est clair que le corroyage de cet alliage ne peut le rendre homogène et souvent même ne soude pas entre elles les particules des deux métaux étrangers. Mais il en est autrement de ces mêmes matières après leur fusion : elles deviennent alors très-malléables en conservant de la rigidité, qui est presque toujours une qualité dans les métaux. Nous avons été fort étonnés, en commençant nos expériences, de voir que le minerai de platine simplement fondu donnait un métal d'un travail très-facile, que M. Savard, bon juge en pareille matière, a pris pour du platine ordinaire très-doux. En prenant des minerais de plus en plus riches en osmiure d'iridium, puis en ajoutant enfin de l'osmiure d'iridium en quantités connues, soit à du platine pur, soit à du minerai très-riche, nous avons réussi quelquefois à faire entrer 15, 18 et même 20 pour 100 d'iridium avec un peu de rhodium dans la composition d'alliages encore assez maniables. Ces alliages résistent beaucoup plus à l'action de la chaleur et de l'eau régale, quoique cependant ils se laissent attaquer à la longue, même lorsqu'ils sont très-chargés d'iridium. Les personnes qui voudraient, d'après les détails que nous allons donner, répéter ces expériences, doivent faire attention à ce fait que le mode

de fusion et d'affinage de ces matières contribue pour beaucoup à leur donner les qualités que nous leur avons constatées.

L'alliage triple de rhodium, d'iridium et de platine a été obtenu pour la première fois par nous en fondant directement ou le minerai de platine ou le platine lui-même avec cette espèce de résidus de platine qu'on obtient en précipitant par le fer les liqueurs débarrassées du platine et du palladium dans les fabriques de platine. Nous donnerons plus loin la composition de ce mélange très-complexe, où le rhodium est en très-notable quantité.

M. Chapuis nous a depuis remis un excellent alliage d'iridium, très-dur et très-rigide quoique parfaitement malléable, et dont la composition a été trouvée :

Platine	75,2
Iridium	23,3
Rhodium	1,7
	100,2

Il a fallu presque un mois de séjour dans l'eau régale pour dissoudre la moitié d'une lame très-mince pesant 1 gramme, et cependant l'eau régale était renouvelée tous les deux jours.

D'après des renseignements provenant de fabriques de produits chimiques de l'Alsace, ces alliages, même moins riches en iridium, résistent beaucoup mieux que le platine pur à l'action de l'acide sulfurique bouillant ; il est probable qu'ils recevront des applications. Les vases de laboratoire faits avec ces alliages étant moins fusibles et moins mous que le platine ordinaire, nous ont paru d'un excellent usage.

Un autre alliage, sorti de la fabrique de MM. Desmoutis et Chapuis, présentant de très-bonnes qualités, très-rigide, résistant mieux aux acides que le platine ordinaire, nous a

donné à l'analyse la composition suivante :

Platine.....................	91,2
Iridium.....................	5,4
Rhodium....................	4,1
	100,7

Nous donnerons un peu plus loin la manière de préparer ces alliages d'une manière économique.

§ VII. — *Osmiure d'iridium.*

Les osmiures d'iridium sont des matières très-variables entre elles, d'aspect, de composition et même de propriétés chimiques. Nous ne dirons qu'un mot à leur sujet dans ce paragraphe, nous réservant d'y revenir à propos de leurs analyses.

La densité des osmiures d'iridium est très-variable d'une espèce à l'autre : mais il faut dire que cette propriété physique ne doit être déterminée que sur des échantillons préparés avec le plus grand soin. Ces matières retiennent avec une opiniâtreté excessive les substances étrangères qui les souillent, de sorte qu'il faut un traitement très-compliqué souvent pour les en débarrasser. Les moyens qu'il faut adopter pour purifier ces matières sont, comme on va voir, d'espèces très-différentes.

1°. On les fait chauffer au blanc dans du borax et dans un creuset de terre, puis on ajoute d'argent grenaillé une fois ou une fois et demie le poids de la matière traitée. L'osmiure se rassemble dans l'argent ; on nettoie le bouton avec un peu d'acide sulfurique, on le dissout dans l'acide nitrique et on le lave. 2°. Quand tous les grains ne sont pas très-brillants, on peut les fondre dans du carbonate de soude au creuset de platine. 3°. Enfin, après avoir pris la densité, on concasse les grains dans un mortier d'Abich, on les passe au tamis pour enlever les parties fines, on les fait bouillir avec l'acide nitrique, on lave et on sèche. Il arrive souvent qu'en prenant une seconde fois la densité on trouve

un nombre beaucoup plus fort, à cause des impuretés que le mortier et le tamis ont permis d'en séparer. Ainsi avec de l'osmium en pépites de Russie on a obtenu :

Après la fusion au borax et à l'argent, une densité de.	20,2
Après la fusion au carbonate de soude............	20,5
Enfin après le concassage répété et le tamisage.....	20,8

Nous pensons que ce dernier nombre n'est pas encore suffisamment élevé, car cet osmium ne contient que des traces de ruthénium et de rhodium, et par suite sa densité devait être très-voisine de 21,2, qui est la moyenne entre les densités de l'iridium et de l'osmium. Les densités des divers osmiures seront données plus tard en même temps que leurs compositions.

Résumé.

Les métaux du platine peuvent se diviser en deux catégories distinctes :

Equivalent, 53.		*Equivalent*, 98,5.	
	Densité.		Densité.
Ruthénium....	11,3	Osmium....	21,4
Rhodium......	12,1	Iridium.....	21,15
Palladium.....	11,8	Platine.....	21,15

Chacun de ces métaux, dans sa catégorie, est rangé suivant l'ordre inverse de la fusibilité, le métal lourd étant toujours plus réfractaire que le métal léger qui lui correspond, de telle sorte que l'ordre inverse des fusibilités est celui-ci :

Osmium,
Ruthénium,
Iridium,
Rhodium,
Platine,
Palladium.

Les métaux du platine font donc une série régulière et complète dont il ne paraît pas manquer de terme.

Les alliages cristallisés de ces métaux méritent d'être rapprochés à cause de leur composition et de leur résistance singulière aux acides : nous les donnerons ici.

L'osmium ne forme aucun alliage à proportions définies.

Rhodium et étain....	Rh Sn.
Ruthénium étain.....	Ru Sn^2, cubique.
Iridium et étain.....	Ir Sn^2, cubique.
Rhodium et zinc	Rh Zn^2.
Platine et zinc......	Ir^2 Zn?
Platine et étain......	Pt^2 Sn^3, cubique.
Platine et zinc	Pt^2 Zn^3.
Palladium et étain...	Pd^3 Zn^2.

Chapitre II. — Analyses et essais des minerais de platine.

§ I. — *Méthodes d'analyse.*

Les minerais de platine contiennent les éléments suivants :

1°. Sable. C'est le reste d'un lavage qui ne peut être jamais complet. Ce sable contient du quartz, du zircon, du fer chromé, et, dans les minerais russes, beaucoup de fer titané.

2°. Osmiure d'iridium. L'osmium s'observe dans tous les minerais de platine avec les différents aspects que Berzélius a déterminés depuis longtemps dans le platine de Russie et de Colombie : ces plaques brillantes, très-rarement munies de facettes cristallines, ces petites pépites munies d'aspérités que l'eau régale semble avoir creusées quand on les examine dans les résidus, enfin de petites lamelles graphitoïdes qu'on sépare très-bien par le tamis, parce qu'elles sont en même temps de très-petites dimensions. Nous avons toujours trouvé ces trois variétés d'osmium dans les minerais que nous avons analysés.

3°. Du platine, de l'iridium, du rhodium et du palladium

qui sont sans doute à l'état d'alliage intime, sans qu'on puisse admettre une quantité sensible d'osmium : car la plupart des minerais perdent fort peu d'acide osmique pendant l'attaque à l'eau régale, quoique l'odeur de cette matière se décèle facilement dans les gaz nitreux qui s'échappent du vase où l'on fait l'attaque.

4°. Du cuivre, du fer, qui sont à l'état métallique dans le minerai, car le fer qui se rencontre en outre dans le sable ne s'y trouve pas à l'état soluble dans les acides.

5°. De l'or et, peut être plus souvent qu'on ne le croit, un peu d'argent. Le chlorure d'argent se dissout très-notablement dans l'eau régale d'attaque et dans le sel ammoniac. Ce ne serait pas dans le résidu insoluble qu'il faudrait le chercher pas plus que dans le platine, mais bien avec le palladium avec lequel on le précipite toujours à l'état de cyanure d'argent. Il est très-rare de se procurer du palladium bien exempt d'argent et même de cuivre, quand on prépare ce métal par les procédés usités jusqu'ici. Cependant nous n'avons dosé et par conséquent nous n'avons *pas trouvé* d'argent dans les minerais dont nous allons donner l'analyse. Mais nous n'affirmons pas qu'il n'y en ait pas de traces.

1°. *Sable.* Pour doser le sable, nous prenons 2 grammes de minerai choisi de telle manière, qu'il représente la composition moyenne du lot que l'on examine aussi bien que possible, et pesé avec une grande exactitude. On a préparé à l'avance un petit creuset de terre semblable à ceux qui servent à calciner les cornets d'or à la Monnaie, ou bien un petit creuset ordinaire à parois lisses; on y fond un peu de borax, de manière à bien vernir ses parois, et on y met de 7 à 10 grammes d'argent pur et grenaillé, par-dessus le minerai de platine une dizaine de grammes de borax fondu, et enfin un ou deux petits fragments de charbon de bois. On fond l'argent, en ayant soin de le maintenir quelque temps à une température un peu supérieure à son point de fusion pour que le borax soit bien liquide et puisse dissoudre les

matières vitreuses qui accompagnent le platine et qui constituent le sable. On peut d'ailleurs agiter le borax avec un tuyau de pipe. On laisse refroidir, on détache le culot d'argent qui contient l'osmium et le platine avec toutes les matières métalliques qui l'accompagnent, et au besoin, pour enlever les dernières portions de borax, on le fait digérer avec un peu d'acide fluorique faible. Enfin on le sèche, on le fait rougir faiblement et on le pèse. En retranchant le poids du culot de la somme des poids du minerai et de l'argent employé, on obtient la quantité de sable que contient le minerai.

Ainsi l'on a pris :

	millig.	
Minerai de Californie....................	2000	9221
Argent..............................	7221	
Après la fusion, le bouton d'argent pesait...	9162	9221
Par conséquent ce minerai contient sable...	59	

Ce nombre est très-important à connaître : il représente la seule matière absolument dénuée de valeur du minerai qui lui-même coûte très-cher, de telle sorte que cette opération si simple peut être considérée comme la plus importante de toutes celles qu'on peut exécuter sur le minerai pour en estimer la richesse, et elle s'exécute avec une telle rapidité, qu'il est bon de la faire en même temps sur plusieurs prises d'essai choisies dans les diverses parties du lot de poudre de platine.

2°. *Osmiure d'iridium.* On dose l'osmiure d'iridium en prenant une seconde fois 2 grammes de minerai pesés avec le plus grand soin, que l'on traite par l'eau régale (1) à la température de 70 degrés (2), jusqu'à ce que la dissolution

(1) L'eau régale dont nous nous servons a été préparée quelque temps à l'avance avec 2 parties en volume d'acide chlorhydrique pur et 1 partie d'acide nitrique purs et concentrés.

(2) Nous nous servons d'une étuve en bois chauffée par une petite grille à gaz.

du platine soit complète. On renouvelle cette eau régale jusqu'à ce qu'après douze à quinze heures de contact elle soit entièrement incolore. Cette opération est très-longue, mais elle ne demande aucune attention. On décante toutes ces liqueurs avec le plus grand soin en regardant bien au fond du vase à précipité dans lequel on fait ces opérations, s'il s'effectue un dépôt visible de paillettes métalliques. Au besoin on filtre, en ne mettant sur le papier que le moins possible de cet osmiure. La dissolution du platine doit se faire dans un vase à précipité très-large (1) que l'on recouvre d'un entonnoir, afin d'empêcher les pertes qui se font avec une facilité désespérante à cause des bulles de gaz développées dans l'eau régale. On lave par décantation la poudre d'osmiure mélangée de sable qui reste après cet osmiure, on la pèse après y avoir ajouté ce qu'on a recueilli sur le filtre qu'on brûle, mais en ayant soin d'enlever préalablement tout ce qui n'adhère pas à sa surface avec trop d'énergie. En retranchant de ce poids le poids du sable déterminé dans l'autre opération, on a l'osmiure pur. Ainsi pour le minerai de Californie dont il a été question tout à l'heure, on a :

	millig.
Osmiure et sable...	81
Sable...........	59
Osmiure..........	22

On peut encore employer pour cette opération le bouton d'argent qui a servi à déterminer le sable. Pour cela on dissout d'abord l'argent dans l'acide nitrique, on lave bien le minerai presque intact qui reste, et on le traite ensuite par l'eau régale avec les précautions que nous venons d'indiquer.

(1) Nous employons ces admirables vases cylindriques de Bohême, si communs en Allemagne, et que nous avons fait venir de Prague. La douane française est le seul obstacle qui empêche l'introduction de ces appareils dans nos laboratoires, où ils rendraient de grands services.

Pour bien comprendre ces deux opérations, il faut savoir ie l'argent ne dissout pas l'osmiure d'iridium, mais le ouille parfaitement, de façon que la partie inférieure du ilot d'argent le contient tout entier, aussi bien que le inerai de platine qui lui-même ne se dissout pas beau-›up dans l'argent à cause du fer qui en fait partie et que irgent ne peut s'approprier. L'argent n'est donc qu'un :cipient, il sépare mécaniquement l'osmiure d'iridium i'on retrouve tout à fait intact après cette opération.

3°. *Platine et iridium.* On évapore à peu près à sec à une isse température la dissolution qu'on vient d'obtenir du inerai brut au moyen de l'eau régale, et on reprend par i peu d'eau qui doit tout dissoudre (sans quoi on ajoute de ›uvelle eau régale et on évapore de nouveau), et par de l'al-›ol pur qui doit occuper deux fois environ le volume de ›au ; enfin on ajoute du sel ammoniac pur en cristaux et en isez grand excès. On chauffe légèrement pour déterminer la issolution à peu près complète du sel ammoniac, on agite et a abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. Le pré-pité jaune ou jaune-orangé, ou même couleur cinabre, con-ent du platine et de l'iridium, mais il en reste encore dans i liqueur. On jette sur un filtre, on lave à l'alcool à 75 degrés e Gay-Lussac, on sèche le filtre placé dans un creuset de latine taré dans une étuve, puis on le porte peu à peu au ouge sombre, en l'enfermant, pour plus de sûreté, dans un reuset de platine plus grand ; enfin on découvre les creu-›ts et on brûle le filtre à la température la plus basse pos-ible. Une fois ou deux, après l'incinération du filtre, on orte dans le creuset un peu de papier imprégné d'essence e térébenthine qui réduit l'oxyde d'iridium et détermine 'expulsion des dernières traces d'osmium (1) par le procédé xactement semblable à celui qui facilite si bien le gril-

(1) Cette prescription de Berzélius est d'une grande importance : il ne iut jamais la négliger dans des opérations de ce genre.

lage des arséniures métalliques. Alors on porte le creu au blanc jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids, ou mie on finit la calcination dans l'hydrogène au moyen d'u nacelle de platine, bien entendu le grillage terminé, et pesée du *platine iridié* ayant été déjà faite. On met alors platine en digestion dans de l'eau régale étendue de quatre cinq fois son poids d'eau, et on la renouvelle sur le platin jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus : la digestion s'opère 40 ou 50 degrés. Le résidu est de l'iridium pur qu'on pèse (1).

La liqueur séparée du *jaune de platine* (chlorure ammoniacoplatinique) par la filtration est évaporée jusqu'à ce que le sel ammoniac y cristallise en grande quantité, on laisse refroidir, on décante et on recueille sur un filtre une petite quantité d'un sel violet foncé qui n'est autre chose que du chlorure iridico-ammonique mêlé avec un peu de sel de platine. On le lave d'abord avec une solution de sel ammoniac, puis avec de l'alcool. Ce sel est calciné, puis pesé après réduction par l'hydrogène, si c'est nécessaire (2), en suivant toutes les prescriptions que nous venons de donner pour le jaune de platine. Cet *iridium platiné* est mis en digestion dans le même vase que le platine iridié avec de l'eau régale, et on pèse ensemble les résidus d'iridium après une forte calcination de la matière insoluble. On obtient le poids du platine en retranchant ce dernier poids des poids du platine iridié et de l'iridium platiné. Cette méthode est très-sûre, à condition que l'on n'emploiera pour la séparation de ces deux métaux que de l'eau régale faible et un contact prolongé de celle-ci. La quantité d'iridium entraîné est tout à fait négligeable.

(1) *Vérification :* Peu fusible au feu du petit chalumeau (*fig.* 3, *Pl. I*) à gaz tonnants, pas d'odeur d'osmium, métal fondu blanc, éclatant, sans traces d'irisation à la surface.

(2) Quand on ne chauffe pas fortement l'iridium, il retient du chlore ou de l'iridium, mais on risque de déterminer un alliage de platine et d'iridium que l'eau régale ne sépare plus facilement. La réduction par l'hydrogène, conseillée par Berzélius et par M. Claus, est donc une bonne méthode.

4°. *Palladium, fer et cuivre.* — La liqueur chargée de sel ammoniac et d'alcool, débarrassée du platine et de l'iridium, est dépouillée d'alcool par la chaleur, de chlorhydrate d'ammoniaque par l'acide nitrique en excès qui le transforme en azote et acide chrorhydrique, et enfin évaporé presque à sec. Alors elle est transportée dans un creuset de porcelaine verni et muni de son couvercle et qu'on pèse avec le plus grand soin. Quand la matière est sèche, on l'arrose avec du sulfhydrate d'ammoniaque concentré, et on la saupoudre avec 2 à 3 grammes de soufre pur (1). Le creuset, après dessiccation, est enfermé dans un creuset de terre plus grand (2) et entouré de gros fragments de charbon de bois qui le soutiennent de tous côtés et le recouvrent. Le creuset de terre et son couvercle sont introduits dans un fourneau qu'on remplit de charbon froid jusqu'en haut et qu'on allume par la partie supérieure. On évite ainsi toute projection de la matière analysée, si l'on chauffait trop brusquement. Le creuset étant au rouge vif, on le laisse refroidir et on pèse le creuset de porcelaine (3).

Le creuset contient le palladium à l'état métallique du sulfure de fer, $Fe^3 S^4$, du sulfure de cuivre, $Cu^2 S$ (4), en

---

(1) Cette méthode nous a été suggérée par l'excellent mode de dosage du cuivre proposé par M. Rivot.

(2) Nous mettons notre creuset de porcelaine dans un creuset de charbon de cornues et celui-ci dans un creuset de terre ordinaire. Nous ne saurions trop recommander aux chimistes l'emploi de ces vases en charbon, si précieux dans une foule de cas, et dont on trouvera la description dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, page 194). Aujourd'hui les marchands de verrerie et de produits chimiques de Paris en vendent tous. Il est donc très-facile de s'en procurer. Ils remplacent les creusets brasqués et ne se laissent pas imprégner par les flux, de sorte qu'ils peuvent servir très-souvent et permettent une foule d'opérations qui sans eux seraient impossibles, en particulier dans le traitement des fluorures.

(3) Ce poids n'est pas indispensable, mais il peut servir surtout en cas d'accident dans le reste de l'analyse.

(4) Les sulfures des métaux du platine sont réductibles par la simple action de la chaleur, le soufre sert donc ici de réducteur. De plus, en s'unis-

outre de l'or et du rhodium. On arrose la matière avec de l'acide nitrique concentré qui dissout, après une digestion prolongée à 70 degrés, le palladium, le fer et le cuivre, en produisant un peu d'acide sulfurique. On lave autant que possible par décantation après avoir séparé les nitrates qu'on évapore à sec et qu'on calcine au rouge (température un peu plus élevée que la fusion du zinc). Le palladium se réduit, le fer et le cuivre passent à l'état d'oxydes, qu'on sépare facilement au moyen de l'acide chlorhydrique peu concentré. Le palladium reste dans la capsule de platine où on a fait la calcination, on le rougit fortement et on le pèse.

Le fer et le cuivre sont à l'état de chlorures au maximum, on les évapore à sec à une température à peine plus élevée que 100 degrés, et on les reprend par l'ammoniaque. Le sesquichlorure de fer a perdu presque tout son acide et il est devenu insoluble, le chlorure de cuivre est resté intact ou s'est transformé en sous-chlorure soluble dans l'ammoniaque, dont la présence garantit contre tout entraînement de sesquioxyde de fer. Celui-ci étant très-compacte se lave facilement et ne retient pas de cuivre par affinité capillaire. On sèche le sesquioxyde de fer et on le calcine (avec le filtre sur lequel on a décanté, quand cela est nécessaire) dans le vase de platine où on a fait la séparation, et on pèse (1).

La solution cuivreuse bleue est évaporée presque à sec, mêlée à de l'acide nitrique en excès et chauffée, ce qui chasse entièrement le chlorhydrate d'ammoniaque. On évapore ensuite le nitrate de cuivre dans un creuset de platine, on calcine et on pèse. Le poids du cuivre est toujours assez

---

sant au fer et au cuivre, il empêche tout alliage *soluble* de ces métaux avec le rhodium, que l'on peut désormais séparer par les acides avec la plus grande sécurité.

(1) *Vérification* : Le peroxyde de fer, traité par l'acide muriatique fort, se dissout entièrement, à moins qu'il ne contienne des traces de palladium qu'on lave et qu'on pèse immédiatement après calcination.

faible pour qu'on puisse négliger l'eau hygrométrique que peut absorber l'oxyde de cuivre (1).

5°. *Or et platine?* — On pèse le résidu insoluble dans l'acide nitrique, et on le traite par l'eau régale très-faible qui enlève l'or et quelquefois, mais rarement, des traces de platine. On s'en assure en évaporant à sec et reprenant par l'alcool et le chlorhydrate d'ammoniaque; il reste alors un peu de jaune de platine que l'on calcine et qu'on pèse pour en tenir compte. La perte de poids qu'a éprouvée le creuset de porcelaine avant et après l'action de l'eau régale donne le poids de l'or (2). On en défalquerait, s'il y avait lieu, le poids du platine qui s'y trouverait.

6°. *Rhodium.* — Il reste dans le creuset de porcelaine où on le pèse, en vérifiant la tare, puis on le traite en tout ou en partie dans un tube de verre et une nacelle de platine par l'hydrogène pur. Ordinairement il perd quelques milligrammes d'oxygène qu'il a pu absorber pendant la dessiccation à haute température et surtout pendant la calcination du filtre sur lequel on est quelquefois obligé de faire les décantations pour opérer avec plus de sécurité. Cependant il est nécessaire de faire ces incinérations dans un vase de platine et de transporter ensuite au moyen d'un pinceau (3) les petites quantités de matière qui en résultent dans le

(1) *Vérification :* L'acide muriatique faible dissout à froid cet oxyde, et s'il contient du palladium, on peut le peser après lavage et calcination. Ce sont toujours des traces, mais qu'il est très-facile de recueillir.

(2) *Vérification :* Après la séparation du platine, on peut ajouter de l'acide muriatique, évaporer presque à sec avec du vitriol vert, ce qui donne de l'or couleur rouille.

(3) Nous nous servons de pinceaux plats un peu durs, mais en poils fins, qui nous rendent un grand service dans ces analyses. Sans eux il est très-difficile de détacher le jaune de platine et le chlorure iridico-ammoniaque de la surface des vases où ils se sont déposés, surtout quand les liqueurs sont alcooliques. En se servant pour ces analyses de vases cylindriques et larges, de pinceaux qu'on n'introduit dans les vases que lorsque déjà plusieurs lavages ont enlevé les acides et la plus grande partie des matières solubles, on diminue de moitié la longueur des analyses. Ces pinceaux sont

creuset de porcelaine taré où se trouve la masse principale à peser (1).

Voilà les procédés que nous avons toujours suivis et qui ont pour nous le grand avantage que les moyens de vérification prompte et facile sont immédiatement applicables aux matières qui servent au dosage. Tout procédé qui ne comporterait pas ces garanties de sécurité ne pourrait pas être employé pour des analyses courantes, à cause des caractères peu tranchés des métaux du platine.

Nous allons donner les résultats des analyses que nous avons effectuées sur les principaux minerais du platine, si ce n'est sur tous ceux que l'on connaît. Nous avons été à la recherche de tous les échantillons de ces matières, et, sauf le minerai russe de Goro-Blagodat si bien analysé par Berzélius et par M. Claus, et le minerai de Bornéo, nous pensons que toutes les matières de ce genre sont comprises dans le travail que nous publions.

On voudra bien remarquer que dans toutes ces analyses, à une ou deux exceptions près, le second chiffre décimal est toujours un 5 ou un o, représentant par conséquent les milligrammes que nous avons pesés. Nous n'avons donc aucune prétention que ce chiffre de dix-millièmes soit exact à une unité près. Loin de là, nous ne garantissons même pas ces 0,05 qui représentent notre milligramme. Il aurait été plus convenable de ne donner que trois chiffres. Nous avons cédé, en cette circonstance, à l'habitude qu'ont prise à cet égard les chimistes, à tort selon nous.

---

ordinairement montés en fer-blanc, de sorte qu'il faut bien se garder de les mettre en contact avec des acides ou des liqueurs contenant des métaux réductibles.

(1) *Vérification : Dissolution dans le bisulfate de potasse.* — Opération longue et qui ne se termine pas toujours par l'enlèvement complet du rhodium. Cependant on peut y avoir recours, mais en la prolongeant longtemps et à basse température (fusion du zinc au plus) dans des creusets de platine couverts.

MATIÈRES.	COLOMBIE.			CALIFORNIE.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Platine	86,20	80,00	76,82	85,50	79,85	76,50
Iridium	0,85	1,55	1,18	1,05	4,20	0,85
Rhodium	1,40	2,50	1,22	1,00	0,65	1,95
Palladium	0,50	1,00	1,14	0,60	1,95	1,30
Or	1,00	1,50	1,22	0,80	0,55	1,20
Cuivre	0,60	0,65	0,88	1,40	0,75	1,25
Fer	7,80	7,20	7,43	6,75	4,45	6,10
Osmiure d'iridium	0,95	1,40	7,98	1,10	4,95	7,55
Sable	0,95	4,35	2,41	2,95	2,60	1,50
Plomb ?						0,55
Osmium et perte					0,05	1,25
	100,25	100,15	100,28	101,15	100,00	100,00

MATIÈRES.	ORÉGON.	ESPAGNE.	AUSTRALIE.		RUSSIE.	
	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Platine	51,45	45,70	59,80	61,40	77,50	76,40
Iridium	0,40	0,95	2,20	1,10	1,45	4,30
Rhodium	0,65	2,65	1,50	1,85	2,80	0,30
Palladium	0,15	0,85	1,50	1,80	0,85	1,40
Or	0,85	3,15	2,40	1,20	(1)	0,40
Cuivre	2,15	1,05	1,10	1,10	2,15	4,10
Fer	4,30	6,80	4,30	4,55	9,60	11,70
Osmiure d'iridium	37,30	2,85	25,00	26,00	2,35	0,50
Sable	3,00	35,95	1,20	1,20	1,00	1,40
Plomb?						
Osmium et perte		0,05	0,80		2,30	
	100,25	100,00	100,00	100,20	100,00	100,50

(1) Or (s'il y en a), compté avec la perte.

Nos 1, 2, 3. Les minerais de Choco, appelés vulgairement minerais de Colombie, ont un aspect qui leur est commun avec les minerais de l'Orégon, de la Californie et de l'Australie. Ce sont en général de petites lames aplaties et brillantes, dans lesquelles on observe de l'or un peu vert qu'il ne faut pas confondre avec des lames de mica qui souvent y ressemblent beaucoup; le minerai de Colombie contient peu de sable, surtout celui qu'on apporte aujourd'hui et qui est mieux lavé. On remarquera qu'en défalquant le sable et l'osmiure d'iridium, la composition de ces minerais varie peu pour la teneur en platine.

Le n° 1 est un minerai arrivé récemment, que nous a remis M. Chapuis.

Le n° 2 nous a été remis par M. Chapuis, il y a près de deux ans.

Le n° 3 vient de la collection de M. Damour qui le possède depuis un très-long temps.

Les minerais de Californie et de l'Australie ont à peu près le même aspect que le minerai de Choco.

N° 4. Échantillon appartenant à la collection de l'École des Mines, remis par M. de Senarmont.

N° 5. Échantillon du commerce remis par M. Chapuis.

N° 6. Échantillon appartenant à l'École Normale : il avait été traité par l'acide muriatique bouillant avant d'être analysé, ce qui ne l'avait altéré en rien.

N° 7. Minerai de l'Orégon (École des Mines, remis par M. de Senarmont), plus gris que les autres, cependant à la loupe l'aspect est le même. Des grains de quartz et du fer chromé et titané paraissent composer le sable. Cet échantillon est remarquable par la quantité considérable d'osmiure d'iridum qu'il contient, sans cela il serait très-riche en platine.

N° 8. Le minerai que nous désignons sous le nom de minerai d'Espagne vient de la collection de M. Damour. C'est un minerai mal lavé, mal dépouillé d'or et qui, en

faisant abstraction du sable qu'il contient, est très-riche en platine et surtout en rhodium. On a alors pour sa composition, en le supposant bien lavé :

Platine	71,4
Iridium	1,5
Rhodium	4,1
Palladium	1,3
Or	4,9
Cuivre	1,7
Fer	10,7
Osmiure	4,4
	100,0

La proportion considérable de rhodium que contient ce minerai le rapproche d'une matière que Berzélius a examinée et analysée sous le nom de *minerai de Barbacoas*, province d'Antioquia.

N°s 9 et 10. Minerai d'Australie. Il est remarquable que les minerais d'Orégon et d'Australie, qui ne fournissent encore qu'une faible portion de platine au commerce, contiennent des proportions considérables d'osmiure d'iridium, 37, 25 et 26 pour 100. Cela provient-il de la manière dont le lavage s'effectue ou de la nature des premiers gisements qu'on exploite? Ce qu'il y a de curieux, c'est qu'un minerai de Californie dont M. Chapuis ne possède qu'un échantillon régulièrement étiqueté qu'il m'a remis, est de l'osmiure d'iridium presque pur; il contient en effet :

Osmiure d'iridium inattaquable	96,5
Sable	3,5
	100,0

Les minerais actuels de Californie ont une autre composition, comme on le voit d'après notre tableau.

N° 11. Minerai russe, couleur gris foncé : à la loupe il est composé de petites pépites ressemblant beaucoup aux

grains d'or; il semble que ces grains, à cause de leur dureté, ont moins souffert de leur transport dans les sables où on les trouve. Le sable est composé de fer titané, de quartz et de zircons principalement. C'est du minerai de Nijni-Tagilsk : il nous a été remis par M. Chapuis.

N° **12**. Minerai ordinaire de la Monnaie de Russie : même aspect que le précédent, sauf que l'on y trouve de gros grains hérissés de pointes et comme fouillés à l'intérieur. Ce beau minerai nous a été envoyé par le général Samarski, chef du corps impérial des mines de Russie ; notre analyse nous permet de rapporter son origine à la même localité que le n° **11**. Il ne manque plus à notre tableau que l'analyse du minerai de Goro-Blagodat que nous donnons ici d'après M. Claus (1) et du minerai de Bornéo d'après M. Bleekerode (2) :

	Goro-Blagodat.		Bornéo.
Platine	85,97		70,21
Iridium	0,54		6,13
Rhodium	0,96		0,50
Palladium	0,75		1,41
Osmium	0,54		1,15
Fer	6,54		5,80
Cuivre	0,86		0,34
Chaux (3)	0,50	Or	3,97
Portions insolubles dans l'eau régale.	1,60	Oxyde de fer	1,13
Perte	1,30	Oxyde de cuivre	0,50
		Osmiure et sable	8,86
	100,00		100,00

(1) *Beiträge zur chemie der platinmetalle*. Dorpat, 1854.

(2) *Annales de Poggendorf*, tome CIII, page 656. Ce minerai est accompagné de topaze, zircon, corindon? diamant, quartz, feldspath.

(3) Nous n'avons jamais trouvé de chaux dans aucun des minerais que nous avons examinés. Vient-elle de l'attaque d'un grenat qui accompagnerait le minerai? Elle n'est certainement pas à l'état de calcium dans les grains eux-mêmes.

On remarquera que nous conseillons de n'opérer que sur 2 grammes l'analyse des minerais de platine. Ce conseil, donné déjà par Berzélius, nous semble très-important, parce qu'il est bon, dans les évaporations que l'on a à faire, de n'avoir qu'une petite quantité de liqueur et des vases commodes à manier ; et les volumes de ces liqueurs sont évidemment proportionnels aux quantités de matière employée à l'analyse. Nous avons opéré quelquefois sur 5 grammes de matière, et l'analyse a été plus longue, plus pénible, sans présenter de plus grandes garanties de précision.

Le plus difficile peut-être, et ce sur quoi nous recommandons la plus grande attention, c'est la composition de la masse que l'on soumet à l'analyse et qui doit être prise de de telle sorte, qu'elle représente bien la composition moyenne du minerai.

Qu'il nous soit permis, en terminant cet article, de donner un conseil aux personnes qui voudraient s'occuper de pareilles recherches. On se méfie beaucoup des mauvais effets de l'osmium qui attaque surtout les yeux, mais il faut aussi se garantir avec le plus grand soin de l'action lente des vapeurs d'eau régale, qui s'exerce surtout sur les muqueuses de l'appareil respiratoire. L'odeur du chlore est tellement suffocante, qu'on ne peut supporter un instant sa présence, qui par suite n'est pas très-dangereuse ; mais il n'en est pas de même de l'acide nitreux et de l'acide chloronitrique, auxquels on peut s'habituer si bien, qu'il devient possible d'en respirer de grandes quantités mélangées avec l'air sans en souffrir momentanément : ces vapeurs finissent par provoquer des laryngites très-fatigantes, surtout parce qu'elles ont un caractère chronique qui en rend la guérison difficile.

§ II. — *Essai des minerais de platine.*

1°. *Or.* — On enlève l'or avec du mercure bouillant en petites quantités, par lequel on traite le minerai pendant

quelques heures. On lave avec du mercure chaud et pur, on réunit le mercure qu'on distille dans une petite cornue en verre. Le résidu chauffé au rouge et pesé donne l'or ou presque tout l'or du minerai. On peut également traiter le minerai par de l'eau régale faible, évaporer la liqueur dans un creuset de porcelaine taré, calciner et peser. Le premier procédé donne un minimum, le second un maximum : mais le premier nombre se rapproche plus souvent du chiffre exact de la teneur en or que le second. Cependant ils sont toujours suffisamment exacts. On opère sur 10 grammes : les minerais américains donnent ordinairement de 60 à 110 milligrammes d'or, ce qui fait en moyenne 1 pour 100. Mais par le mercure on en perd toujours une petite quantité dans les lavages et pendant la distillation, si on n'opère avec une grande prudence. C'est pourtant le mode de dosage que nous conseillons.

2°. *Sable.* — Nous avons déjà décrit le procédé par l'argent qui nous sert à déterminer le sable : nous renvoyons à l'article correspondant de l'analyse des minerais, page 440.

3°. *Platine.* — Les impuretés de la mine, en outre du sable, consistent principalement en fer et osmiure d'iridium. Les autres métaux, palladium, rhodium et iridium, forment une somme à peu près constante, toujours comprise entre 4 et 5 pour 100 : de façon qu'il suffira de connaître la somme des quantités de ces métaux contenue dans la mine de platine, pour avoir la composition du minerai lui-même. Nous ne tiendrons compte dans la suite que de 4 pour 100, parce que le palladium se volatilise dans les opérations de fusion que nous faisons subir au platine avant de le peser.

On prend 50 grammes de minerai choisi de telle manière, qu'il représente la composition moyenne du lot ; on le fait fondre dans un creuset ordinaire avec 75 grammes de plomb pauvre et 50 grammes de galène pure, bien

cristallisée. On met 10 à 15 grammes de borax et l'on pousse le feu jusqu'au rouge de la fusion de l'argent; on agite de temps en temps avec un tuyau de pipe, et l'on ne cesse de chauffer que lorsque tous les grains de platine ont disparu dissous dans le plomb et qu'ils cessent de se présenter sous le tuyau de pipe. On ajoute alors une cinquantaine de grammes de litharge, en poussant toujours la température et ne mettant que peu à peu la litharge, au fur et à mesure de sa réduction et jusqu'à ce qu'elle soit en excès, ce dont on s'aperçoit à la nature de la scorie qui attaque le tuyau de pipe et à la cessation du dégagement d'acide sulfureux. On laisse refroidir lentement, on casse le creuset, on détache la scorie qui doit être plombeuse et chargée de fer, et on nettoie bien le culot, qui doit peser environ 200 grammes. Pour bien comprendre cette opération, il faut savoir que le minerai de platine, plus ou moins ferrugineux, ne se dissout que très-lentement dans le plomb : on l'attaque ici par une matte plombeuse qui transforme le fer en sulfure et facilite la combinaison du plomb et du platine, l'alliage formé allant aussitôt au fond du creuset. Le fer et le cuivre se sulfurent et passent dans la scorie, et l'osmiure d'iridium insoluble dans le plomb, mais susceptible d'être mouillé par lui, va au fond et reste dans le culot. En ajoutant de la litharge, on détruit la galène et le sulfure de fer : il se forme du plomb et des oxydes qui sont absorbés par le borax.

Quand le culot est bien nettoyé, on le pèse, puis on scie la partie inférieure, qui doit faire à peu près le dixième du poids du culot et que l'on pèse. On recueille la sciure, on broie la partie supérieure du culot, cristallisée et très-cassante, on y ajoute la sciure de plomb platinifère; on mélange bien : on pèse encore. Il est clair qu'à moins de perte ces deux poids doivent faire une somme égale au poids du culot tout entier. On prend alors de la poudre de plomb platinifère, une quantité telle, qu'elle représente le neu-

vième du poids total du culot, on coupelle cette matière par les procédés que nous allons décrire, et on pèse le platine après l'avoir fondu. Il est évident qu'en multipliant par 10 le poids de ce culot, on a la quantité de platine qui existait dans le minerai.

En coupant à sa partie inférieure le culot de plomb platinifère, on enlève tout l'osmiure d'iridium qui s'y est déposé. En broyant la partie supérieure du culot avant d'en coupeller une partie, on rend la prise d'essai homogène et de même composition que la masse totale, sujette à liquation. En prenant pour le coupeller le neuvième du poids total du culot, coupellant et multipliant par 10 la quantité de platine obtenue, pour avoir le platine total, on suppose que la composition du culot est la même partout, et on néglige le poids de l'osmiure d'iridium qui existe à la partie inférieure. Si on veut éviter cette cause d'erreur, on peut agir autrement.

On traite la partie inférieure par dix fois son poids d'acide nitrique ordinaire qu'on étend de son volume d'eau. On chauffe, et bientôt tout le plomb est dissous. Si l'opération a bien réussi, on ne doit avoir que de l'osmiure et du platine en poudre très-fine, sans qu'il s'y rencontre aucun grain de platine (on sait que l'osmiure peut aussi se présenter en grains, mais l'eau régale permettra, une fois l'opération finie, de constater la composition des grains, si l'on en trouve). On lave avec le plus grand soin, d'abord avec de l'eau acidulée et ensuite avec de l'eau pure et chaude. Ces lavages se font par décantation. On sèche à l'étuve et on pèse, puis on traite par l'eau régale (1), qui dissout en un instant le platine pulvérulent, et on pèse encore, après lavage, l'osmiure restant. Ces deux

(1) On peut encore tamiser la poudre au travers d'un tissu de soie extrêmement serré. Le platine passe au travers des mailles, et l'osmiure d'iridium, en grains ou en paillettes, reste sur le tamis.

poids donnent en même temps le platine du culot et l'osmiure d'iridium. Nous conseillerons toujours de terminer l'essai d'un minerai de platine par cette opération, qui exige à peine quelques heures et peu d'attention : elle est très-instructive, attendu que la proportion de l'osmiure est souvent très-importante à constater, surtout pour les minerais peu répandus dans le commerce.

Connaissant la teneur du minerai en platine, on retranche 4 pour 100 (1) du nombre obtenu et on a, à 1 ou 2 centièmes près, la composition du minerai dont on fait l'essai. Nous devons dire que les méthodes d'analyse les plus pénibles et les plus exactes ne donnent pas une approximation beaucoup plus grande.

Nous avons fait un grand nombre d'essais sur le minerai russe, le seul dont nous ayons eu une grande quantité à notre disposition, et nous avons trouvé 80 pour 100 pour la proportion du platine allié qu'il renferme, et en enlevant 4 pour 100 pour l'iridium et le rhodium, on tombe sur le chiffre 76 pour 100, qui convient bien effectivement aux minerais de platine de cette provenance, et qui est d'ailleurs justifié par l'analyse que nous en avons donnée.

§ III. — *Coupellation du platine.*

L'alliage de platine et de plomb se fait avec une facilité extrême, pourvu que le platine soit bien dépouillé de fer. Un alliage très-dur et très-cassant qui ne fond guère qu'à la température de fusion de l'argent contient :

Platine......	78,3
Plomb	21,7
	100,0

Il se coupelle facilement dans un moufle chauffé à la

(1) A la rigueur on devrait enlever $4\frac{1}{2}$ pour 100. Mais en tenant compte des pertes inévitables de l'opération, on est plus près de la vérité en retranchant seulement 4 pour 100.

température des essais d'or, et quand on pousse le feu jusqu'au rouge vif de l'ébullition du zinc, il se transforme en une masse spongieuse exsudant encore un peu de litharge, mais ne contenant plus que 6 à 7 pour 100 de plomb. Pour obtenir un pareil résultat il faut griller l'alliage pendant très-longtemps.

La coupellation du platine, pour obtenir sa séparation complète du plomb et son dosage par la voie sèche, peut se faire par deux méthodes.

1°. *Coupellation par l'intermédiaire de l'argent.* — Rien n'est plus simple que de doser directement le platine par la coupellation, en ajoutant à l'alliage cinq à six fois environ autant d'argent qu'on suppose de platine dans l'alliage. On remet au besoin du plomb, on coupelle, et on pèse le bouton. L'excès de poids du bouton sur l'argent ajouté donne le poids du platine. Cette opération donne toujours une petite perte d'argent par volatilisation, parce qu'il faut coupeller à la température des essais d'or. Mais nous avons constaté que pour des essais de minerai, cette perte est tout à fait insignifiante. Si l'on veut, il est facile de dissoudre dans l'acide sulfurique le bouton d'argent, ce qui donne le platine comme résidu.

Fourneau à moufle chauffé à la flamme. — Nous nous servons de préférence pour nos coupellations d'un fourneau dont les moufles chauffés par la flamme d'un four à réverbère peuvent être amenés à une température extrêmement élevée sans que les parois du moufle soient détruites par les cendres de la houille, ce qui arrive très-promptement quand on veut pousser au delà d'une certaine limite la température dans les fourneaux à coke. Ces chauffages à la flamme sont si parfaits pour la conservation des moufles, qu'un fourneau de ce genre, tel que nous allons le décrire, a été chauffé chaque jour de l'hiver depuis deux ans, servant au chauffage du laboratoire, aux calcinations de toute espèce, aux coupellations à température élevée, sans

que l'on ait eu à changer les moufles qui promettent encore un long service. Le four dont nous nous servons n'a que deux moufles, mais on en peut mettre évidemment un plus grand nombre.

La *fig*. 4 nous dispense d'une bien longue description. L'autel A, qui sépare le foyer du réverbère où sont les moufles, doit avoir au moins 20 centimètres d'épaisseur, quand le fourneau doit servir souvent. Il sépare le foyer F (dont la grille doit avoir la même longueur que les moufles et une largeur deux fois plus grande environ) et le premier moufle M placé dans le réverbère de telle façon, que l'espace F compris entre le dôme du moufle et la voûte du réverbère ait au plus $1\frac{1}{2}$ à 2 centimètres; l'espace E est environ de 3 à 4 centimètres, variant d'ailleurs avec la surface de la grille. Si l'on ne prend pas cette précaution, les moufles chaufferont plus en haut qu'en bas. Au contraire, pour le second moufle les deux espaces I et J doivent être égaux, afin que l'espace compris entre les deux moufles se remplisse en partie de la flamme qui tend à monter. Les moufles reposent sur les parties latérales de la maçonnerie du fourneau de manière à s'encastrer dans un petit cintre en briques qui laisse béante leur ouverture de chaque côté du fourneau. On ferme ces deux ouvertures imparfaitement avec une porte en terre, même pendant la coupellation. Mais on a eu soin de percer dans les parois du moufle à sa partie moyenne, et près de son fond, un trou O de 2 à 3 centimètres de diamètre, muni d'un bouchon en terre et qui, lorsqu'il est ouvert, fait un appel de l'air extérieur, active la combustion du plomb, et entraîne dans la cheminée les vapeurs de litharge et d'acide osmique provenant des osmiures. Les moufles employés dans notre four sont des demi-cylindres dont la base a 12 à 15 centimètres de diamètre. Leur longueur est de 35 centimètres. Le foyer possède un registre R en terre réfractaire, et la houille se

charge par une ouverture ménagée à la partie antérieure du foyer et en avant de laquelle est un petit tablier en tôle à bords relevés sur lequel on accumule le combustible en forme de talus. Ainsi la houille ferme elle-même l'ouverture par laquelle on la fera pénétrer plus tard dans le foyer.

2°. *Coupellation simple.* — Mais nous préférons dans les essais de platine employer une méthode qui donne directement le platine à l'état de métal fondu et maniable, et permette d'en reconnaître les propriétés physiques. D'ailleurs, puisque nous proposons une nouvelle métallurgie du platine, il est naturel que nous préférions les modes d'essai qui se rapprochent le plus des procédés de fabrication.

Le plomb platinifère est d'abord introduit dans des coupelles ordinaires de grandes dimensions, parce que presque toujours on opère sur de grandes quantités de plomb et de platine. Dans le moufle bien chauffé d'un fourneau de coupelle ordinaire on arrive facilement à amener l'alliage à l'état solide, et le platine encore plombifère se montre sous la forme d'une masse étalée en forme de chou-fleur qui se détache avec assez de facilité du fond de la coupelle quand on a mouillé celle-ci pendant qu'elle est encore rouge.

Mais il ne faut pas en général détacher cette masse coupellée : pendant qu'elle est rouge on la soumet à l'action du chalumeau représenté dans la *fig.* 3, en ayant soin de donner peu d'hydrogène et beaucoup d'oxygène en excès. De cette manière on ne chauffe pas la masse d'une manière excessive, mais on la fond partiellement et surtout on l'oxyde avec une grande rapidité. Si la coupelle n'est pas gorgée de litharge, elle absorbe bien celle qui se produit aux différents points de la masse qu'on échauffe successivement. Nous préférons effectuer cette opération intermédiaire avec un petit instrument très-commode, *fig.* 2, qui est d'ailleurs à très-peu près le chalumeau que nous avons employé déjà, mais monté

sur un pied ou support par où arrive le gaz combustible traversant un robinet H. Le chalumeau muni de son bout de platine K, de sa vis de pression P et du robinet O, est mobile dans un plan vertical parallèlement à la ligne AB, qui indique la ligne de séparation de deux tubes de cuivre qui entrent l'un dans l'autre et qui permettent le mouvement de l'appareil sans intercepter l'arrivée du gaz combustible. En O on fait arriver soit de l'oxygène, soit même un mélange à volumes égaux d'air et d'oxygène qui suffit bien à ces sortes d'opérations. Quand on a enlevé ainsi la plus grande partie du plomb de l'alliage de platine, on le détache de la coupelle d'os et on le transporte sur une autre coupelle de même forme taillée grossièrement dans un morceau de chaux. On chauffe alors peu à peu la masse qui fume très-fortement, enfin on fond le platine dans un feu oxydant, on le rassemble en un seul globule en faisant tourner la coupelle, et on le laisse refroidir. Il faut éviter avec soin les projections qui arriveraient au commencement de l'opération si on chauffait trop vite et si on brûlait trop rapidement les dernières traces de plomb. On sépare le culot de platine, on le nettoie dans l'acide muriatique bouillant, et on le pèse. Il faut avoir soin d'enlever à la surface de la coupelle la chaux sous une épaisseur d'un millimètre, de dissoudre cette chaux dans de l'acide muriatique contenu dans une capsule de platine, laver, mouiller avec un peu de potasse ou d'acide fluorique pour dissoudre la silice, et chercher au moyen de la loupe s'il y a de petits globules. Quelquefois on en trouve, et alors le poids du platine ainsi recueilli est très-sensible. En opérant sur un bouton de 5 à 6 grammes de platine, on est sûr que la perte ne va jamais à 1 centigramme, si on opère avec quelque précaution, et surtout si l'on a acquis l'habitude de manier le chalumeau : même il nous arrive souvent de coupeller directement des alliages pauvres en platine avec la flamme du chalumeau alimenté avec de l'air et

au moyen d'une coupelle d'os pour commencer. A la fin on emploie l'oxygène et la coupelle de chaux.

Ainsi, dans une même opération, on prend :

Alliage de platine et de plomb......	24,30	
Mêlé avec argent.................	25,30	
La coupellation donne un alliage d'argent et pesant.................	28,75	
d'où platine.....................		3,45
La coupellation directe donne un bouton d'alliage de plomb pesant.....	24,30	
qui fondu au chalumeau à gaz tonnants devient.................		3,45

Avec un peu d'habitude l'emploi du chalumeau à gaz tonnants, que nous préférons, donne des résultats d'une grande exactitude et qui permettent de juger la qualité du platine sur lequel on opère.

Le platine de Russie sur lequel nous avons opéré, nous a donné un rendement moyen de.......... 80 pour 100
d'où, en retranchant les métaux du platine
qui s'y trouvent..................... 4

On trouve la proportion déjà déterminée.. 76 pour 100

En attaquant la partie inférieure du culot métallique par l'acide nitrique, on a obtenu osmiure d'iridium....................... 1,25 pour 100
de sorte que la composition du minerai établie par l'essai est celle-ci :

Platine............	76
Métaux du platine...	4
Osmiure d'iridium...	1,2
Sable.............	1,4
Fer, cuivre, p. d.....	17,4
	100,0

§ IV. — *Essai des résidus de platine.*

Les résidus de la fabrication du platine diffèrent essentiellement suivant qu'ils proviennent exclusivement du traitement des minerais de l'Oural, comme ceux qui sont obtenus à la Monnaie de Russie, ou des minerais de Colombie, comme ceux des fabriques de Londres et de Paris. Ces résidus bruts sont noirs, tachant les doigts comme la plombagine (à cause de l'iridium ou de l'oxyde d'iridium qui s'y trouve), quand ils proviennent des minerais de l'Oural ; ils sont d'une couleur plus claire quand ils sont le résidu du traitement des minerais américains. Il existe, en outre, une troisième sorte de résidus composée des métaux cuivre, fer oxydé, platine, métaux du platine qui sont précipités par le fer métallique des liqueurs dont on a séparé le platine et le palladium dans le traitement du minerai. Nous appellerons ces matières des *résidus précipités*, et aux premières nous donnerons le nom de *résidus insolubles*. Nous verrons que leur composition est très-différente.

1°. *Résidus insolubles.* — Ces résidus contiennent de tous les métaux du platine, mais en particulier de l'osmiure d'iridium et du sable en quantités très-variables. Pour en faire l'essai, voici comment on s'y prend.

On pèse 50 grammes de résidus, on les mélange avec 150 à 200 grammes de litharge (plus ou moins, suivant la quantité de sable qu'il faut dissoudre) et 50 à 100 grammes de plomb pauvre, suivant la proportion de l'osmiure d'iridium dans les résidus. On met le plomb au fond d'un petit creuset, puis le mélange de litharge et de résidus, enfin à la partie supérieure de la litharge pure. On fond et on maintient au rouge pendant une demi-heure : la masse doit être bien liquide, et on l'agite de temps à autre avec un tuyau de pipe. On retire le creuset du feu, on le laisse en repos jus-

qu'à refroidissement complet; on sépare la scorie du culot métallique qu'on plonge pendant quelques heures dans de l'acide acétique chaud pour enlever la litharge adhérente; on le brosse avec une brosse dure.

Palladium. — Le culot est mis alors dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, et on dissout le plomb à la température de 100 degrés environ. On décante la liqueur acide, on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique de manière à précipiter l'oxyde de plomb aussi exactement que possible, en mettant pourtant un petit excès d'acide sulfurique, on évapore à sec (1) à peu près en n'employant pas à la fin de l'opération une température supérieure à 120 degrés. On reprend ensuite par l'eau et on précipite le palladium à l'état de cyanure palladeux dans la liqueur acide. Car nous avons remarqué que l'acide nitrique et l'acide sulfurique, même à un état assez grand de concentration, ne mettent pas, comme l'acide chlorhydrique, obstacle à la précipitation du cyanure de palladium. Le cyanure de palladium calciné donne du palladium que l'on pèse.

Osmiure d'iridium. — On lave avec le plus grand soin la matière qui a résisté à l'action de l'acide avec de l'eau bouillante faiblement acidulée d'acide nitrique; on la sèche, on la pèse (poids A). Puis on la traite par l'eau régale, qui dissout très-rapidement du platine, un peu d'iridium et du rhodium. On sépare la liqueur dissoute, on la lave avec soin, on sèche, et l'on pèse (poids B). C'est de l'osmiure d'iridium.

Platine et iridium. — La liqueur séparée de l'osmiure est composée en grande partie de platine. On peut avoir le poids de ce platine en retranchant le poids B du poids A : mais il est plus exact de retirer le platine de la liqueur

(1) En distillant, si on veut retrouver l'acide nitrique.

rouge qui provient de l'action de l'eau régale et de le peser. Pour cela on évapore cette liqueur après y avoir mis une goutte d'acide sulfurique pour séparer le plomb qu'on peut y avoir laissé, on évapore presque à sec, on reprend par l'eau alcoolisée et on traite par le sel ammoniac. Le platine se sépare d'abord à l'état de précipité jaune, puis on en retrouve encore mêlé à de l'iridium en évaporant la liqueur alcoolique; on calcine ces deux précipités, on les pèse, on sépare le platine par l'eau régale faible, et enfin on pèse l'iridium restant. On prendra d'ailleurs dans ces circonstances les mêmes précautions que s'il s'agissait de l'analyse du minerai. Nous renvoyons donc pour cet article à la page 445 de ce Mémoire.

Rhodium. — Le rhodium se dose en évaporant à sec, dans un creuset de porcelaine taré, la liqueur dont on vient de séparer le platine et l'iridium, mouillant le résidu avec du sulfhydrate d'ammoniaque, ajoutant quelques grammes de soufre, et chauffant le creuset de porcelaine dans un creuset à enveloppe réductrice (comme à la page 445 de ce Mémoire). On pèse le rhodium qui reste.

Mais en général toutes ces opérations ne sont pas indispensables, à cause de la petite quantité de rhodium et d'iridium qui se dissout dans l'eau régale et qu'on peut négliger. Il suffit de doser le palladium et le platine, et l'on fait entrer les autres métaux dans la perte. Il arrive même quelquefois que la coloration de l'eau régale est si faible, qu'on juge la quantité de platine négligeable, et on n'a plus qu'à peser l'osmiure, qui est la matière la plus importante à déterminer. Voici les résultats de quelques analyses faites sur des matières très-diverses.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Osmiure d'iridium.	12.35	34,00	29,15	92,50	96,10	94,20	26,60	83,60	60,10
Palladium......	0,18	0,00	0,003	0,02	0,02	0,02	0,70	0,00	0,37
Platine et traces d'iridium	0,53	0,00	0,90	0,78	0,18	0,86	7,00	0,00	2,14
Rhodium.	0,15	0,00	0,13	0,10	0,20	0,88	0,20	0,00	1,36
Sable..........	86,79	66,00	69.82	6,60	3,50	4,04	65,50	16,40	36,03(1)
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(1) Avec des métaux communs et en particulier de l'argent.

N° 1. Résidubrut de la dissolution du minerai de l'Oural, obtenu à la Monnaie de Russie et envoyé par le général Samarski. Osmiure en paillettes larges et dures, en paillettes fines, légères et miroitantes, en petites pépites à surface très-irrégulière, enfin en grains ronds et brillants, le tout mêlé à de l'oxyde d'iridium pulvérulent et graphitoïde. Le sable se compose principalement de fer oxydulé titanifère, de fer chromé, de quartz et de petits zircons d'une couleur rouge hyacinthe semblable aux zircons d'Expailly.

N° 2. Résidu tamisé contenant les gros grains d'ilménite et d'osmiure. On pulvérise ce résidu avant de l'attaquer, pour mieux diviser le fer oxydulé. L'osmiure résiste à l'action du pilon et se sépare presque entièrement par le tamis. (Général Samarski.)

N° 3. Résidu semblable au n° 1, mais un peu plus fin : on pourrait le confondre avec des résidus précipités. (Remis par M. Kocksharow par l'intermédiaire de M. de Senarmont.)

N° 4. Résidu à gros grains, larges lames brillantes d'osmiure, pépites et grains ronds. C'est le plus beau produit de ce genre que nous ayons pu nous procurer. (Remis par M. Mathey, de Londres.)

N° 5. Comme le n° 4, mais grains moins gros. (M. Mathey.)

N° 6. Plus fin encore que le n° 5. On peut croire que ces trois derniers produits ont été séparés par le tamis.

N° 7. Résidu fin, noirâtre, d'un aspect particulier, que nous croyons formé par du minerai de Russie exploité à Londres. (M. Mathey.)

N° 8. Ce résidu, assez semblable au précédent, sauf qu'on y voit beaucoup moins de sable, contient si peu de platine et de métaux solubles, qu'on n'a pas cru qu'il valût la peine d'en déterminer la quantité. (M. Mathey.)

N° 9. Enfin ce résidu noir, à paillettes brillantes, ressemblant à de la galène antimoniale broyée, très-lourd, nous a été donné par MM. Desmontis et Chapuis comme du résidu ordinaire de Colombie.

La quantité de platine qui reste quelquefois dans ces résidus est tellement considérable, qu'on ne peut l'attribuer à un mauvais traitement, ce qui est au moins inadmissible pour nous, qui connaissons l'habileté avec laquelle, à Paris et à Londres, les matières platinifères sont traitées. L'eau régale n'enlève que des traces de platine à ces matières, et cependant, après leur traitement par le plomb, on en retire jusqu'à 7 pour 100. Cette différence vient manifestement de ce qu'il existe un alliage d'iridium, de platine et de rhodium, et peut-être de palladium soluble dans le plomb, tandis que l'osmiure ne l'est pas du tout; cet alliage ainsi défait cède tous ses métaux à l'eau régale, par laquelle il ne se laissait pas attaquer à l'état cristallisé compacte ou régulin. Nous verrons bientôt que l'existence de cet alliage, qu'on confond avec l'osmiure, est encore décelée par d'autres propriétés que nous trouverons plus tard. Cet alliage doit être en faible proportion dans l'osmiure, et il a échappé jusqu'ici à toutes les recherches directes.

M. Wöhler a constaté la présence du platine dans les résidus par un moyen d'une élégance extrême : en les chauffant avec du prussiate de potasse, ce qui donne du

cyanure de platine dont les propriétés sont si curieuses et si tranchées. Il est clair que le prussiate peut agir mieux que l'eau régale sur les alliages, car on sait que le palladium, le rhodium et l'iridium sont, aussi bien que le platine, susceptibles de former des combinaisons d'une grande stabilité avec le cyanogène.

II°. *Résidus précipités.* — Les résidus précipités peuvent se traiter de la même manière. Seulement il faut opérer sur une moindre quantité; on fond 10 grammes de ces résidus avec 10 à 15 grammes de plomb, et 30 à 40 grammes de litharge au moins. Le culot, nettoyé par l'acide acétique et bien brossé, est dissous dans l'acide nitrique étendu de son volume d'eau dont on épuise l'action à l'ébullition sur la matière, en l'employant en excès.

1°. *Palladium.* — On traite la liqueur nitrique filtrée par l'acide sulfurique en léger excès, on évapore après avoir filtré, et on amène presque à sec. On sépare encore du sulfate de plomb, qui quelquefois est coloré en rose par une faible quantité de rhodium qu'on néglige. On reprend par l'eau et l'on traite par le cyanure de mercure. Le palladium est séparé et pesé (1); la liqueur qui, en outre, contient du rhodium est évaporée à sec, on calcine le résidu avec du soufre dans un creuset de porcelaine en atmosphère réductrice (*voir* page 445 au dosage du rhodium), puis on le traite par l'acide nitrique et l'eau régale, qui enlèvent tous les métaux étrangers; enfin on pèse le rhodium.

2°. *Platine, iridium et rhodium.* — Le résidu épuisé par l'acide nitrique est traité par l'eau régale qui laisse une matière noire mélangée de paillettes et dissout du platine avec un peu d'iridium et du rhodium. On évapore la liqueur presque à sec et on sépare le platine, l'iridium et le rhodium

(1) Si le palladium contient du cuivre, on le mouille avec de l'acide nitrique, on calcine et on reprend par l'acide chlorhydrique faible, qui enlève le cuivre; on pèse de nouveau.

par les procédés déjà indiqués. Quand le chlorure ammonico-platinique n'est pas sensiblement coloré en rouge, on peut se dispenser d'y rechercher l'iridium.

3°. *Rhodium, iridium et osmium.* — Le résidu insoluble est un mélange d'iridium et de rhodium, dans lequel l'iridium domine avec une petite quantité d'osmiure fin qui était sans doute en suspension dans la liqueur au moment où l'on a précipité les métaux par le fer. Quand on veut compléter cette analyse, il faut attaquer ce résidu métallique par le bioxyde de barium et employer les procédés que nous indiquerons plus tard à propos de l'osmiure d'iridium. Une des analyses que nous donnons plus loin a été ainsi complétée. Pour l'autre on s'est arrêté à la détermination des matières solubles dans l'eau régale. On verra plus loin que, connaissant la composition des osmiures et par suite le rapport entre les quantités de rhodium et d'iridium qu'ils contiennent, on peut, en négligeant la petite proportion d'osmiure que renferment les résidus précipités, en calculer la composition, quand on en connaît l'origine.

4°. On détermine par différence les métaux communs fer, cuivre, qui se sont dissous dans la litharge de l'attaque en totalité ou en partie, et un peu de sable ou de silice.

1°. Un résidu précipité qui nous a été donné par M. Wöhler et qui provenait de la Monnaie de Russie, possède un aspect particulier, comme s'il contenait une matière gélatineuse, peut-être de la silice; il est en petites masses ressemblant à des trochisques irrégulières. Nous y avons trouvé :

Palladium	0,8
Platine	0,8
Rhodium	2,4
Rhodium, iridium et osmiure d'iridium	21,8
Métaux communs, etc.	74,2
	100,0

2°. Un résidu précipité sous la forme d'une poussière noire avec paillettes cristallines, remis par M. Mathey et analysé complétement, nous a donné les résultats suivants :

Osmiure d'iridium......	2,2
Palladium.............	1,2
Platine...............	0,5
Iridium	23,3
Rhodium...............	6,4
Métaux communs, etc...	66,4
	100,0

§ V. — *Essai et analyse des osmiures d'iridium.*

L'osmiure d'iridium, comme l'a dit Berzélius, n'est pas un composé homogène semblable à lui-même en toute circonstance et dont la composition permette d'en faire une espèce minéralogique constante. On trouve, en faisant l'analyse mécanique des osmiures d'iridium de diverses localités, des matières très-diverses que l'on peut classer ainsi :

1°. Des paillettes minces, brillantes, parmi lesquelles on trouve, mais très-rarement, des cristaux peu réfléchissants composés avec les faces du prisme hexagonal régulier et la base. Dans les échantillons que nous avons examinés et qui proviennent principalement des osmiures de l'Oural, nous avons trouvé un seul de ces cristaux, déposé aujourd'hui dans la collection de l'Ecole des Mines, et dont les faces n'étaient pas assez réfléchissantes pour en déterminer les incidences.

2°. Des grains ronds et compactes, ou aplatis d'un côté, que l'on confondrait avec l'espèce précédente, si bien qu'on ne peut faire un triage bien complet des matières de la première et de la deuxième espèce.

3°. Pépites caverneuses, quelquefois remplies de fer oxydulé ou de fer chromé que l'on en sépare avec la plus

grande difficulté. On pourrait croire que ces matières ont été pénétrées par du minerai de platine que l'eau régale a dissous en fouillant ces pépites, l'osmiure ayant résisté à l'acide. Très-communs dans le minerai de l'Oural.

4°. Lamelles excessivement fines et qui, mises en suspension dans l'eau, ont l'apparence de lames de plombagine. C'est l'espèce d'osmiure qui se grille avec le plus de facilité et auquel, d'après nos observations et celle de M. Chapuis, on applique avec le plus de profit la méthode de grillage de M. Fremy pour la préparation de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium. C'est aussi cette espèce que Berzélius analysait par la perte qu'il éprouve au feu et à l'air au moyen du grillage de l'osmium.

Nous ne croyons pas cependant que la nature de tous ces osmiures soit essentiellement différente comme leur apparence. Pour la dernière espèce, par exemple, il est manifeste que l'action de l'oxygène est facilitée surtout par la division de la matière qui est souvent excessive.

Essai des osmiures. — Bien souvent les osmiures du commerce sont accompagnés de sables dont le lavage ne les dépouille pas entièrement. Pour en déterminer la quantité, on les fond avec du borax et deux à trois fois leur poids d'argent. La chaleur nécessaire à cette opération est un peu supérieure à la fusion de l'argent. Le sable se dissout dans le borax; l'osmiure tombe au fond du creuset, et pénètre dans l'argent; après la solidification du métal, on n'a qu'à nettoyer le culot avec un peu d'acide fluorique, si c'est nécessaire, et le peser pour déduire de ce poids la quantité d'osmiure que l'argent a absorbé et calculer la quantité de sable dont il était accompagné.

Voici, pour donner une idée des proportions de sable que le lavage des résidus laisse dans l'osmiure d'iridium, le résultat de quelques essais de ce genre :

	OSMIURE purifié par le plomb.	AUSTRALIE.	BORNÉO.	CALIFORNIE.
Osmium d'iridium......	100,0	82,0	63,1	96,4
Sable..................	0,0	8,0	36,9	3,6
	100,0	100,0	100,0	100,0

Quand on dissout l'argent par l'acide nitrique, on enlève souvent une petite quantité de platine et d'iridium. Il est évident, à l'aspect de l'osmiure d'iridium, que l'argent et le plomb, au milieu desquels on le recueille par les procédés que nous avons déja indiqués, n'exercent sur ses variétés aucune influence dissolvante. Nous répéterons donc ici l'explication que nous avons donnée déjà de ce fait, en admettant qu'il existe dans les résidus de platine un alliage de platine et d'iridium dénué d'osmium et par suite soluble dans les métaux.

2°. *Analyse des osmiures.* — La meilleure méthode d'attaque des osmiures d'iridium, celle qui jusqu'ici donne les meilleurs résultats, c'est, selon nous, la méthode de M. Wöhler; elle consiste, comme on le sait, à mêler l'osmiure avec la moitié de son poids de chlorure de potassium ou de sodium et à faire passer sur la matière un courant de chlore humide. Cette méthode ne réussit, d'ailleurs, tout aussi bien que celle d'Osann et de M. Claus qui consiste à faire l'attaque au moyen du nitre, qu'à la condition que les osmiures seront parfaitement pulvérisés.

Mais les méthodes dont nous venons de parler ont un inconvénient qui nous a forcé à en chercher une nouvelle. Elles impliquent toutes l'emploi de matières d'attaque dont la pureté est difficile à constater et dont il n'est

pas possible d'effectuer la séparation parfaite une fois qu'elles ont été introduites dans l'analyse. Elles sont donc incompatibles avec le principe de l'emploi exclusif des réactifs volatils en analyse, principe que l'un de nous a posé depuis longtemps (1) et dont l'application, nous le savons par expérience, procure une sécurité et donne des garanties de certitude et de précision dont nous ne voulions pas nous priver.

Nous avons évité ces inconvénients en attaquant l'osmiure d'iridium chimiquement pulvérisé par le bioxyde de barium pur ou par un mélange de bioxyde de barium et de nitrate de baryte, matières qui agissent avec le plus d'énergie même sur le platine et à plus forte raison sur les métaux plus oxydables dont il est accompagné.

Mode d'attaque. — Le bioxyde de barium n'a aucune action rapide sur l'humidité et l'acide carbonique de l'atmosphère : il se pèse avec un grande facilité et par suite on peut tenir compte avec une grande exactitude de la quantité qu'on en emploie. Le nitrate de baryte décrépité est dans le même cas. La pureté du bioxyde de barium se reconnaît avec une facilité extrême en l'attaquant par l'acide muriatique, évaporant à sec, pour voir s'il y a de la silice, ce qui arrive presque toujours, reprenant par l'eau acidulée, précipitant par une dissolution d'acide sulfurique, qui sépare la baryte et évaporant à sec la solution acide, ce qui met en évidence la quantité très-faible d'alumine que l'on y rencontre presque toujours; elle vient comme la silice, de ce que la baryte pure a été préparée dans la porcelaine au moyen du nitrate de baryte. Enfin la baryte se précipite avec une grande perfection au moyen de l'acide sulfurique, et si l'on connaît la quantité de bioxyde de barium introduite dans l'analyse, on peut effectuer cette précipitation avec un volume calculé à l'avance d'acide sulfurique titré avec soin.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVIII, page 5

Aussi cette méthode d'attaque répond-elle à toutes les exigences des principes généraux de l'analyse cités plus haut.

L'analyse du bioxyde de barium pur dont nous nous sommes servis nous a donné en opérant sur 10 grammes :

	gr
Sulfate de baryte	13,624
Silice	0,100
Alumine	0,022

d'où

Bioxyde de barium....	98,83
Silice...............	1,08
Alumine.......... ..	0,21
	100,00

Pulvérisation de l'osmiure. — Quand on veut analyser des osmiures en gros grains ou en lames épaisses, on ne peut guère espérer de les pulvériser convenablement au moyen du mortier soit dans l'acier, soit dans la porcelaine. Le meilleur moyen de désagréger un corps aussi rebelle consiste à le faire fondre avec six fois environ son poids de zinc soit dans un creuset de charbon bien entouré et protégé par un creuset extérieur, soit dans un petit creuset de terre qu'on enfouit dans de la brasque après l'avoir bien scellé avec son couvercle. L'appareil est maintenu pendant une demi-heure au rouge, puis porté au blanc soudant pendant deux heures pour évaporer le zinc qui n'a absolument aucune affinité pour l'osmiure d'iridium et qui se dégage très-facilement. En pesant l'osmiure avant et après l'expérience, on doit trouver identiquement le même poids. Nous avons fait cette expérience bien des fois et jamais ce poids n'a varié d'une manière bien sensible. Il y a eu souvent une perte de 2 à 3 millièmes. L'osmiure a perdu alors sa structure et reste sous la forme d'une éponge brillante, très-friable et que le pilon réduit lentement, mais entièrement en poudre impalpable. On sépare seulement au moyen du tamis de soie

quelques lamelles ou grains d'osmiures qui ont échappé à l'action dissolvante du zinc (1).

Détermination directe de l'osmium. — Certaines espèces d'osmiures peuvent s'analyser par le grillage, comme l'a dit Berzélius ; mais cette méthode même, pratiquée comme il l'indique, ne donne que des résultats imparfaits. Voici comment nous opérons : Nous transformons quelques grammes d'osmiure en éponge au moyen du zinc pur par le procédé qui vient d'être décrit, et nous l'introduisons sans le pulvériser et après l'avoir pesé dans un four en chaux très-petit, de la forme représentée par la *fig.* 8. On chauffe avec précaution en ayant soin de ne jamais fondre l'osmiure et de le tenir plongé dans une atmosphère oxydante dont la température ne doit guère dépasser le point de fusion du platine. Une allumette placée dans la flamme extérieure y doit brûler en laissant des étincelles. De temps en temps on ouvre largement le robinet de gaz combustible de manière à rendre la flamme très-réductrice pendant quelques instants et on la rend de nouveau oxydante jusqu'à ce que la flamme n'ait plus d'odeur ou qu'elle ne s'éclaire plus de cette manière caractéristique qu'a décrite Berzélius et qui signale la présence de l'osmium.

Ainsi 12 grammes d'osmiure de Russie séparés des impuretés par le plomb et la litharge, puis traités successivement par l'acide nitrique, l'eau régale et l'acide fluorhydrique, ont été mélangés avec 40 grammes de zinc. Après l'évaporation du zinc on a retrouvé exactement 12 grammes, sur

(1) Il faut que le zinc soit parfaitement pur : pour cela on le distille dans une grande cornue en grès tubulée et dont la tubulure pénètre jusqu'au fond. Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, *Pl. III*, *fig.* 9, le dessin qui représente une de ces cornues. On y met peu de zinc à la fois et on en ajoute par la tubulure, autant qu'il en distille. Il tombe goutte à goutte du col de la cornue dans de l'eau où il se grenaille. Avec une cornue de 2 litres, on prépare 10 à 12 kilogrammes de zinc en deux à trois heures. Il est prudent de distiller le zinc deux fois.

ces 12 grammes on a pris un morceau de mousse bien compacte pesant............................ 11^{gr},025

Qui après un grillage prolongé ont laissé, iridium et rhodium...................... 8^{gr},023

Osmium et brûlé et volatilisé............ 3^{gr},002

Soit :

Osmium..............	27,2
Rhodium et iridium....	72,8
	100,0

L'expérience nous a prouvé que cette méthode donnait un minimum, de sorte que la manière la plus exacte de doser l'osmium, c'est de le doser par différence. C'est le procédé qui a été adopté dans les analyses dont il va être question.

Analyse complète de l'osmiure. — On mêle l'osmiure d'iridium finement pulvérisé avec cinq fois son poids de bioxyde de barium pur ou bien trois fois son poids de bioxyde et une fois son poids de nitrate de baryte pur et décrépité, le tout exactement pesé. Les proportions que nous avons employées sont celles-ci :

Osmiure, 2 ou 2 grammes,
Bioxyde, 10 ou 6 grammes,
Nitrate...... 2 (1) grammes.

On mélange intimement ces matières dans un mortier de porcelaine vernissé, on les introduit dans un très-petit creuset d'argent, lequel est chauffé à un feu doux pendant une à deux heures au plus après qu'on l'a introduit, pour plus de sûreté, dans un creuset de terre. On peut également

(1) Les 10 grammes de bioxyde de barium contiennent baryte. 9^{gr},053
Le mélange de bioxyde de barium et de nitrate contient en baryte. 6^{gr},604
Nous préférons donc le deuxième mélange. Il ne fond pas et l'attaque se fait plus rapidement. Les quantités d'acide sulfurique monohydraté exigées pour la précipitation de ces deux matières, sont :

Pour le bioxyde de barium pur.......................... 5^{gr},667
Pour le mélange de bioxyde et de barium.................. 4^{gr},230

chauffer le creuset qui n'a pas besoin d'avoir plus de 10 à 12 centimètres cubes de capacité, à la flamme d'une lampe à gaz ou à l'alcool. Il faut que le couvercle s'adapte bien au creuset lui-même pour que l'acide carbonique ne pénètre pas dans l'intérieur et n'altère pas la baryte. Avec le bioxyde pur, l'attaque est plus longue, mais au moins aussi complète.

Expulsion de l'acide osmique et de la baryte. — On retourne le creuset d'argent sur une capsule de porcelaine d'un demi-litre de capacité : en malaxant un peu l'argent, la matière se détache entièrement et tombe en masse, ne laissant dans le creuset que de très-petites quantités de la substance noire qui la constitue. Avec un peu d'eau et un pinceau dur, on les enlève entièrement et on réunit le tout dans la capsule. Au contact de l'eau l'osmio-iridiate de baryte s'échauffe un peu : on recouvre la capsule d'un entonnoir qui s'y adapte bien, puis on y fait couler 1 décilitre environ d'acide muriatique et 2 centilitres d'acide nitrique, puis on porte à l'ébullition vivement jusqu'à ce que toute odeur d'acide osmique ait entièrement disparu. L'entonnoir prévient les pertes par projection ou entraînement pendant cette opération (1). On doit être averti que l'expulsion complète de l'acide osmique est une opération longue et délicate, mais qui peut être complète si on y met le temps nécessaire. En essayant de condenser l'osmium, on rend l'opération plus difficile, et, par suite, on nuit à la précision. C'est pour cela que nous préférons doser l'osmium par différence.

---

(1) Rien n'empêche de faire cette opération dans une grande cornue tubulée et bouchée à l'émeri. Les vapeurs d'eau régale et d'acide osmique seraient condensées dans de l'ammoniaque, et le produit distillé serait évaporé dans un creuset de porcelaine, après avoir été mélangé de sulfhydrate d'ammoniaque. Le résidu saupoudré de soufre et calciné fortement dans une atmosphère réductrice (creuset de charbon de cornues entourant le creuset de porcelaine) donnerait de l'osmium dense et inaltérable à l'air, facile à peser.

On évapore lentement à siccité ou presque à siccité, opération qui doit être faite à une basse température. On reprend par l'eau ou l'eau et un peu d'acide, et il ne doit se développer aucune odeur d'acide osmique. On chauffe la liqueur, on décante, et, après avoir dissous tout le chlorure de barium par l'eau, on trouve au fond de la capsule quelques flocons de silice incolore et une poudre lourde qui n'est autre chose que des fragments grossiers d'osmiure d'iridium qui ont résisté à l'action de la baryte. La qualité de cette substance est faible, mais rarement négligeable. On la transporte dans une capsule de platine, on la lave avec un peu d'acide fluorique, puis avec de l'eau, on la sèche et on la pèse. Son poids devra être retranché du poids de la matière analysée. Dans une attaque bien faite, sur 2 grammes on ne doit obtenir ainsi que 2 à 3 centigrammes d'osmiure. Cette quantité dépend d'ailleurs du soin avec lequel on a pulvérisé et mélangé les substances mises en présence (1).

La liqueur décantée ne contient pas trace de ces matières inattaquées, quelle que soit la rapidité avec laquelle la décantation a été faite, mais elle renferme souvent quelques flocons de silice, ce qui n'a aucun inconvénient. On y verse avec une burette la quantité d'acide sulfurique titrée nécessaire pour saturer la baryte (un peu d'acide sulfurique en excès ne gênant pas, deux ou trois dixièmes de centimètre cube, ajoutés en sus de la quantité calculée, suffisent pour qu'on soit sûr du résultat : du reste, un peu de chlorure de barium en excès ne nuirait pas non plus au succès de l'analyse, on le séparerait avec le rhodium). Le sulfate de baryte se dépose

(1) En mélangeant 2 grammes d'osmiure et le bioxyde, on a eu, avec :

Bioxyde de barium employé.	Résidu inattaqué.
6 grammes,	0,500
8 grammes,	0,140
10 grammes,	0,002
10 grammes,	0,000
12 grammes,	0,000
12 grammes.	0,000

avec une facilité extrême, et on laisse ce dépôt se consolider par une digestion de quelques heures dans une étuve bien chauffée.

Iridium. — La liqueur qui surnage le sulfate de baryte est extrêmement colorée en rouge jaunâtre et même tout à fait opaque sous une très-faible épaisseur. Quelque temps avant de la décanter, on la mêle, si l'on veut, avec une petite quantité d'alcool pour déterminer encore mieux la précipitation des sulfates (1), on décante, et on lave par décantation et sur un filtre le sulfate de baryte avec de l'eau alcoolisée, jusqu'à ce que celle-ci passe incolore ; on est sûr alors que toute la matière de l'analyse est entraînée. On ajoute à la liqueur 7 à 8 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pur et on chauffe à l'étuve. La plus grande partie du chloro-iridiate d'ammoniaque se dépose pendant cette opération : il est inutile de le séparer ; on évapore doucement, presque jusqu'à siccité, et l'on reprend par un peu d'eau chargée de sel ammoniac. On décante sur un filtre qu'on ne lave pas, car on aura un nouveau précipité à y mettre. Si la liqueur qui a traversé le filtre contient encore quelques traces d'iridium qui est à l'état de sous-chlorure non précipitable, il suffira d'y verser 1 à 2 centimètres cubes d'acide nitrique et de chauffer pour voir renaître un précipité nouveau. On évapore à sec et à basse température, on reprend par un peu d'eau et on verse le précipité sur le même filtre, on lave d'abord avec de l'eau chargée de sel ammoniac, puis avec de l'eau alcoolisée, enfin avec de l'alcool pur. Le chloro-iridiate d'ammoniaque est introduit avec son filtre dans un creuset de platine qu'on enferme dans un plus grand, et on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de sel ammoniac. Cette opération doit être conduite avec une extrême lenteur, si on ne veut

(1) Je suppose ici un peu de strontium dans la baryte. C'est la seule matière que le nitrate de baryte, cristallisé plusieurs fois, pourrait retenir.

rien perdre du sel iridique. Puis, découvrant les deux creusets, on brûle le filtre à la plus basse température possible. Si on sent la moindre odeur d'osmium, il faut continuer le grillage, l'interrompre ensuite pour introduire une goutte d'essence de térébenthine dans le creuset, afin de réduire les oxydes intermédiaires de l'osmium, et recommencer le grillage jusqu'à cessation complète de l'odeur. On pèse alors la matière contenue dans le creuset, et on réduit le tout ou la plus grande partie par l'hydrogène pour tenir compte des dernières traces de chlore ou d'oxygène qui peuvent y rester.

Platine. — On traite cet iridium par l'eau régale faible, dont l'action doit être prolongée. On dose le platine dissous par les procédés connus.

Ruthénium. — C'est dans l'iridium que se trouve le ruthénium. On le retire par le procédé indiqué par M. Claus, c'est-à-dire en attaquant la matière par un mélange de nitre et de potasse, reprenant par l'eau, saturant la liqueur décantée par l'acide nitrique (1), séparant l'oxyde de ruthénium ainsi précipité d'abord par décantation, ensuite sur un filtre qu'on brûle. Le ruthénium réduit par l'hydrogène est pesé. Il doit n'exhaler aucune odeur d'acide osmique au contact de l'eau régale. Cette méthode donne toujours un maximum à cause de la solubilité de l'iridium dans le nitre et la potasse. On s'en aperçoit à la teinte verdâtre du ruthéniate de potasse (2).

Rhodium. — Le rhodium se trouve mélangé avec un peu d'alumine et beaucoup de sel ammoniac dans la liqueur d'où l'on a séparé le chloro-iridiate d'ammoniaque. On y verse un grand excès d'acide nitrique et l'on évapore en

---

(1) Quand l'analyse a été bien faite, on ne sent jamais à ce moment l'odeur de l'acide osmique, ce qui indique l'expulsion complète de l'osmium, et par suite la pureté de l'iridium.

(2) Quand cette teinte est le bleu pur, on n'a pas de ruthénium, mais bien de l'iridium en dissolution.

couvrant le vase avec un entonnoir. La liqueur réduite à un petit volume est transportée dans un creuset en porcelaine taré, évaporée à sec, mouillée avec du sulfhydrate d'ammoniaque, saupoudrée de soufre et calcinée dans une atmosphère réductrice (creuset de charbon de cornue ou brasque servant d'enveloppe). Le rhodium réduit est traité successivement par l'acide muriatique, l'acide nitrique et même l'acide sulfurique, qui enlèvent les métaux et l'alumine que la baryte a pu apporter ; enfin il est pesé après dessiccation. Il est prudent de le chauffer dans l'hydrogène pour s'assurer que la réduction du métal a été complète.

Fer et cuivre. — Quand les osmiures contiennent du fer et du cuivre, ils sont avec le rhodium; on les sépare et on les dose par les procédés déjà décrits à propos des analyses de minerais. Ils sont ici mélangés au rhodium à l'état de sulfures.

	COLOMBIE.		CALIFORNIE.	AUSTRALIE.	BORNÉO.
	1.	2.	3.	4.	5.
idium	70,40	57,80	53,50	58,13	58,27
hodium	12,30	0,63	2,60	3,04	2,64
latine	0,10	»	»	»	0,15
uthénium	0,00	6,37	0,50	5,22	»
smium	17,20	35,10	43,40	33,46	38,94
uivre	»	0,06	»	0,15	»
er	»	0,10	»	»	»
	100,00	100,06(1)	100,00	100,00	100,00

(1) Dans cette analyse, l'osmium a été dosé directement.

	RUSSIE.				
	6.	7.	8.	9.	10.
Iridium	77,20	43,28	64,50	43,94	70,36
Rhodium	0,50	5,73	7,50	1,65	4,72
Platine	1,10	0 62	2,80	0,14	0,41
Ruthénium	0,20	8,49	»	4,68	»
Osmium	21,00	40,11	22,90	48,85	23,01
Cuivre	Traces.	0,78	0,90	0,11	0,21
Fer	»	0,99	1,40	0,63	1,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Osmiure extrait par voie sèche des résidus *ordinaires* de Colombie de l'usine de MM. Desmoutis et Chapuis.

2. Osmiure de Colombie de l'usine de M. Mathey à Londres; il contient beaucoup de lamelles brillantes et larges avec de gros grains.

3. Osmiure des minerais de Californie purifié par l'argent. — Ressemble à certains osmiures de Colombie.

4. Remis par M. Chapuis. — Osmiure en lamelles brillantes.

5. Extrait des minerais de Bornéo, et provenant de l'usine de MM. Desmoutis et Chapuis.

6. Osmiure ordinaire de Russie, extrait des résidus envoyés par le général Samarski.

7. Osmiure de Russie. — Paillettes très-belles extraites d'un échantillon remis par M. Chapuis. — Sa densité est 18,9.

8. Osmiure de Russie. — Gros grains ou petites pépites extraites du même échantillon. — Densité 18,8.

9. Osmiure de Russie. — Lamelles très-larges extraites

d'un bel échantillon envoyé par le général Samarski. — Densité 20,4.

10. Osmiure de Russie. — Gros grains ou petites pépites extraites du même échantillon. — Densité 20,5.

On remarquera que les matières des analyses 1, 3 et 9, portant sur des osmiures en lames larges et brillantes, contiennent beaucoup de ruthéninm et d'osmium, et si on suppose ces deux corps isomorphes, on peut leur attribuer la formule

$$(Os, Ru)\ (Ir, Rh),$$

qui est suffisamment vérifiée par les nombres fournis par les analyses.

Au contraire, les osmiures en grains ou pépites des numéros 8 et 10 ne contiennent pas de ruthénium et sont très-riches en iridium, et leur formule, vérifiée à peu près par l'expérience, serait

$$Os\ 3\ (Ir, Rh).$$

Quand on traite pour ruthénium l'iridium de ces osmiures, on obtient la liqueur d'un beau bleu dont nous avons déjà parlé et qui donne un chlorure double de potassium presque noir et un métal dont la densité est 21,15 et qui a toutes les apparences de l'iridium. Un second traîtement par le nitre et la potasse sur la matière aussi séparée fournit encore une liqueur bleue, mais moins foncée, et la presque totalité de l'iridium reste sans se dissoudre. L'iridium ne paraît pas exister en quantité bien considérable dans les liqueurs alcalines fortement colorées en jaune. Mais quand il y a un peu de ruthénium dans de l'iridium, la couleur bleue de la solution nitro-alcaline prend une teinte verdâtre. On voit combien est grande encore la difficulté qu'on éprouve à élucider entièrement de pareilles questions quand les moyens d'analyse sont si imparfaits.

M. Claus, il est vrai, a donné pour séparer le ruthénium un autre procédé fondé sur ce que la dissolution du chlo-

rure rose de ruthénium précipité par l'ébullition quand elle est bien neutre. Mais il se dépose également dans ces circonstances une certaine quantité d'iridium et même de l'iridium pur à l'état de poudre bleue, quand les osmiures ne contiennent pas de ruthénium en quantité sensible. Nous avons obtenu ainsi de l'iridium qui, fondu, pesait un peu plus de 21.

MÉTALLURGIE DU PLATINE.

Nous allons exposer successivement les procédés de voie sèche par lesquels nous avons résolu les problèmes suivants :

1°. Révivifier par fusion le platine qui a servi et qui est altéré par l'usage.

2°. Préparation du platine pur industriellement.

3°. Préparation d'un alliage contenant, en outre des métaux qui accompagnent le platine dans son minerai, ceux que contient l'osmiure d'iridium lui-même.

4°. Préparation d'un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium présentant des qualités voulues et utilisables.

§ I. — *Révivification du platine.*

Pour utiliser de nouveau les débris de platine du commerce, il faut le mettre en lingots après l'avoir purifié de toutes les matières étrangères qu'il peut contenir. La méthode par fusion que nous employons est déjà connue, elle a été exposée à la page 420 de ce Mémoire. Il ne nous reste plus qu'à indiquer comment doit s'effectuer la purification du métal lui-même.

Or. — On n'a besoin de se préoccuper que de la séparation de l'or qui sert à souder les pièces de platine et il suffit pour l'effectuer de mettre le platine dans l'eau régale très-faiblequi attaque rapidement l'or et n'enlève que de très-petites quantités de platine.

Impuretés du platine. — Les métaux communs et

oxydables, les métalloïdes qui ont pu s'incorporer ou se combiner au platine pendant qu'on en a fait usage, disparaissent nécessairement pendant la fusion, soit par oxydation à la surface de la chaux, comme le silicium, soit par la volatilisation comme le plomb, l'argent, etc., souvent aussi par ces deux circonstances réunies qui font que les métaux en même temps oxydables et volatils, comme le cuivre, le plomb, l'argent et le palladium, ne peuvent séjourner longtemps dans le four en chaux. L'osmium disparaît intégralement pendant la fusion, si bien que, lorsque l'affinage a été bien conduit, le platine fondu est bien plus pur que la matière dont il provient. Aussi sa douceur et sa mollesse que, d'après les monnayeurs de l'atelier des médailles de Paris, on ne peut comparer qu'à celle du cuivre rouge, en font un excellent métal pour les usages de cette sorte. Mais il est trop mou pour la plupart des applications qu'on en fait en chimie.

Nous renvoyons pour les détails de cette opération et pour le prix de revient du platine révivifié par le feu à ce que nous avons dit à propos de la fusion du platine.

§ II. — *Préparation du platine pur industriellement.*

La méthode que nous allons exposer a été assujettie à cette condition de pouvoir s'effectuer avec la plus grande facilité dans les appareils de l'industrie métallurgique les plus connus, en n'exigeant à la fin de l'opération que la fusion dans le four en chaux pour arriver à une fusion et à un affinage définitifs.

Le plomb et les métaux du platine s'allient avec une grande facilité : mais le fer qui est uni au platine soustrait les grains de minerai à l'action du plomb avec une très-grande énergie : cependant la dissolution peut à la longue devenir complète. Le plomb n'exerce aucune action sur l'osmiure d'iridium, et si on fond ensemble du plomb et du

minerai de platine on retrouve tout l'osmiure sans la moindre altération à la partie inférieure du culot de plomb platinifère.

Pour faire la séparation de l'osmiure et du platine, il suffit donc de les fondre avec du plomb, en employant toutefois un artifice pour hâter la dissolution du platine. Pour cela, il faut se servir non pas de plomb, mais de galène ou sulfure de plomb qui est décomposé par le fer, comme on le sait, en produisant du plomb, lequel s'allie au platine. Le plomb a de plus cet avantage qu'il forme des sous-sulfures ou mattes plombeuses très-riches en métal et très-propres à cette opération.

Traitement en petit. — Dans un creuset on met quelques kilogrammes de minerai de platine qu'on fond avec leur poids de galène et un peu de verre ou mieux d'un mélange de verre et de borax. On chauffe au rouge vif de la fusion de l'argent et on agite de temps en temps avec un barreau de fonte jusqu'à ce que tout le minerai ait disparu et qu'on ne sente plus sous la pression du ringard que quelques grains d'osmiure. Dans cette opération la galène, au contact du fer contenu dans le minerai et du ringard lui-même, fournit le plomb pour dissoudre le platine. On augmente alors la chaleur et on verse sur la matière de la litharge jusqu'à ce que tout dégagement d'acide sulfureux cesse et jusqu'à ce que la scorie devienne manifestement plombeuse et oxydée. Pour favoriser la réaction entre la litharge et la galène, on agite de temps en temps avec un ringard en fonte. L'opération doit être conduite de telle façon qu'à la fin le plomb soit entièrement privé de soufre; le poids de l'alliage est environ le quadruple du poids du platine employé.

On laisse refroidir lentement le creuset, et lorsque le plomb est entièrement solidifié, on détache le culot, on enlève à la scie le dixième inférieur qui contient l'osmiure d'iridium et qu'on conserve pour l'ajouter à l'opération sui-

vante. On coupelle alors, et en prolongeant la coupellation à haute température et dans un vif courant d'air, on finit par enlever presque tout le plomb, et il ne reste plus qu'à introduire ce platine plombeux dans un four en chaux et de le fondre et de l'affiner par les procédés déjà décrits. Dans les premiers moments de la fusion, il se dégage des fumées de plomb qu'on dirige dans une cheminée d'appel. Pendant l'affinage, l'odeur de l'osmium est à peu près insensible.

Traitement en grand. — On modifie facilement ce procédé pour l'appliquer en grand.

1°. *Fusion avec la galène.* — Cette fusion peut s'opérer dans un petit four à réverbère dont la sole en marne ou en briques doit être hémisphérique, de manière à ressembler entièrement à la sole d'un fourneau de coupelle. Pour traiter à la fois 100 kilogrammes de minerai, il suffit que cette sole ait une capacité de 50 litres environ. Dans le cas qui nous occupe, il vaudrait mieux employer pour la sole la forme d'une calotte empruntée à un ellipsoïde de révolution. Un petit four ayant une longueur de sole d'environ 1 mètre, de 1 décimètre $\frac{1}{2}$ environ de profondeur moyenne et une largeur de 50 centimètres, suffirait amplement au traitement de 100 kilogrammes de minerai. En donnant au foyer la même largeur que la sole, c'est-à-dire 50 centimètres sur 35 à 40 centimètres dans l'autre dimension horizontale, on aurait une chaleur suffisante. Mais il faudrait opérer avec une épaisseur de combustible de 30 centimètres au moins pour avoir constamment une flamme réductrice et ne pas précipiter par trop l'oxydation de la galène, et par suite la production du plomb.

Une fois le four chauffé, on y jette le mélange de galène et de minerai à poids égaux, on fond en brassant constamment jusqu'à ce qu'on ait produit une matte plombeuse et l'alliage de platine et de plomb. Alors en jetant un peu de verre fusible sur la matière, poussant la chaleur, on introduit peu à peu les 200 kilogrammes de litharge qui sont à

peu près nécessaires pour terminer l'opération et chasser le soufre. Lorsque la réaction est terminée, on laisse le bain métallique dans le repos le plus complet pour que l'osmiure se précipite au fond, et après avoir écoulé la scorie plombeuse, on décante le platine plombifère au moyen d'une cuiller de fonte et on le coule dans des lingotières. La partie inférieure du bain contenant l'osmiure d'iridium est ajoutée à la fonte suivante jusqu'à ce qu'il soit devenu très-riche en osmiure (1).

La sole du four à réverbère devra être autant que possible garnie dans toutes ses parties inférieures et latérales, même du côté de l'autel, au moyen d'une caisse de fonte sur laquelle reposeront les briques, de manière que du plomb platinifère très-fusible ne puisse pénétrer bien profondément entre les briques, et exiger, pour le retrouver, la démolition des pièces du four les plus importantes et le plus solidement reliées entre elles. L'autel devra, pour la même raison, être creux et refroidi par un courant d'air intérieurement.

Coupellation. — Cette opération se fait de la même manière que la coupellation de l'argent et dans les mêmes appareils. Seulement à la fin de l'opération, quoiqu'on pousse le feu, l'alliage très-riche en platine se solidifie, et on peut l'enlever après avoir refroidi brusquement sa surface avec de l'eau. La plus grande partie du plomb peut être brûlée dans un appareil analogue aux fours destinés à la liquation du cuivre argentifère. Seulement ici les pains de platine plombifère soumis à l'action d'une flamme oxydante et dont la température est très-élevée, laissent transsuder des gouttelettes de litharge et se transforment enfin en un gâteau en

(1) Quand ces matières plombeuses sont riches en osmiure, on les fond sur une petite sole inclinée. Il s'écoule du plomb platinifère qu'on ajoute aux traitements suivants, et on obient une masse d'osmiure qu'on peut dépouiller de plomb par l'acide nitrique (le nitrate de plomb traité par l'acide sulfurique restitue l'acide nitrique), ou bien coupellé et transformé ainsi en une matière riche en iridium, qui sera utilisée plus loin.

forme de chou-fleur qu'on n'a plus qu'à fondre après l'avoir mis en fragments.

Fusion du platine. — La fusion et l'affinage du platine devront se faire dans des fours contenant 15 à 20 kilogrammes de platine. En versant dans le même moule la matière fondue dans trois ou quatre de ces fours, on pourra obtenir des lingots de 60 à 80 kilogrammes, plus pesants par conséquent que les plus grosses pièces que l'on ait jamais eu à faire en platine. D'ailleurs rien n'empêchera d'augmenter les dimensions de ces fours à fusion qui, évidemment à cause des principes de leur construction, peuvent recevoir des dimensions illimitées en largeur. Il suffira de déterminer par l'expérience la profondeur qu'on devra donner aux bains de platine et peut-être aussi le nombre des tuyères à oxygène qu'il conviendra d'y placer.

§ III. — *Extraction du platine par simple fusion.*

Rien n'est plus simple que de préparer, avec un minerai de platine convenablement choisi, un alliage triple de platine, d'iridium et de rhodium, ayant toutes les qualités du platine, avec l'avantage de présenter un peu plus de roideur et une résistance sensiblement plus grande à l'action des réactifs et de la chaleur.

Il est évident que si nous enlevons au minerai de platine toutes les matières oxydables ou volatiles qu'il contient, nous aurons un alliage de platine, d'iridium et de rhodium. L'or dont on peut priver le minerai avant son traitement, le palladium sont volatils, et si on les laisse dans la matière avant de la fondre, on les trouvera dans les fumées condensables. L'osmium se volatilisera à l'état d'acide osmique. Le cuivre, le fer s'oxyderont, et si on les met en contact avec la chaux, le dernier formera un ferrite de chaux fusible. La plus grande partie du cuivre passera dans les flammes.

Le tableau qui suit donne la composition des alliages que

fournissent ces minerais quand on en a expulsé les parties oxydables et volatiles et qui se rapportent aux minerais les plus importants.

MATIÈRES.	COLOMBIE.			CALIFORNIE.		RUSSIE.	
	1 (1).	2.	3.	4.	6.	11.	12
Platine................	96,10	94,09	90,70	96,80	90,50	93,00	94,[illegible]
Iridium...............	2,40	2,98	7,90	2,10	7,20	3,70	5,[illegible]
Rhodium..............	1,50	2,93	1,40	1,10	2,30	3,30	0,[illegible]
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,[illegible]

(1) Ces numéros correspondent aux matières dont l'analyse a été donnée à la page 449 de ce [illegible] et auxquelles se rapportent les détails qui suivent le tableau de leurs compositions.

Fondant. — Il suffira pour obtenir ces alliages de fondre le minerai dans de la chaux, il se dégagera de l'acide osmique qu'on pourra recueillir au besoin au moyen d'un tube engagé dans une cheminée à fort tirage et dans lequel on dirigera la flamme contenant l'osmium (un bassin plein d'ammoniaque dont les gaz seront obligés de lécher la surface, permettra d'y recueillir l'acide osmique, si on ne préfère le perdre). Mais, pour éviter d'attaquer la chaux du four lui-même, il est bon d'ajouter au minerai un fondant qui s'empare de l'oxyde de fer pour le transformer en une matière fusible, laquelle s'imprégnera dans la chaux du four comme dans une coupelle. Ce fondant sera la chaux elle-même, et il conviendra d'en employer une quantité égale à la proportion de fer qui existe dans le minerai (1).

Appareil. — Après avoir mêlé le minerai avec son fon-

(1) La chaux a le même équivalent que le fer, de sorte que pour obtenir la combinaison F^2O^3CaO, spinelle ferrico-calcaire, il suffit de la moitié seulement de la chaux introduite comme fondant : le reste se combine avec la silice, l'alumine, le fer, la zircone et les autres matières contenues dans le sable des minerais.

dant, on l'introduira dans le four à réverbère de la *fig.* 7, qui est construit d'après les mêmes principes que ceux que nous avons déjà décrits. Seulement on a ménagé un peu en avant du chalumeau EC un trou T muni d'un bouchon en chaux par où on introduira le minerai. On remarquera que le chalumeau EC est placé un peu vers le fond de l'appareil de manière que le minerai tombe sur un point de la sole où la chaleur est maximum, et qui sera situé un peu en avant du centre de la sole. On introduira le minerai peu à peu de manière à fondre presque tout un lot avant d'en introduire un autre, et on ne s'arrêtera que lorsque la sole sera tout à fait détruite par les scories, ce qui arrive au bout d'un certain temps, variable avec la nature des minerais. On coule le platine fondu et on nettoie le four avec le plus grand soin, en mettant les fragments où l'on suppose quelques grains de platine, en digestion avec l'acide muriatique et lavant à grande eau. La silice gélatineuse qui reste avec les grains très-fins de platine est entraîné par l'eau et le platine reste. On refond le platine dans un autre four et on ne peut le considérer comme pur que lorsqu'il ne répand plus l'odeur d'osmium dans la flamme oxydante et qu'il n'attaque plus la chaux. Quelquefois une troisième fusion avec affinage par les procédés déjà décrits pour le platine est une opération indispensable.

Nous allons donner le détail du traitement des minerais de platine de Colombie, sur lesquels nous avons opéré.

Première opération. — Minerai de Colombie le plus pur, appartenant à M. Claudet, de Londres, qui avait bien voulu le mettre à notre disposition. Ce minerai a été traité par le tamis, sachant que nous séparions ainsi les parties les plus riches des matières sablonneuses et de l'osmiure d'iridium qui en général sont les plus fines. Celles-ci ont été traitées par le plomb et la litharge et coupellées.

	kil
1°. La partie passée au tamis fin...	0,234
2°. La partie restée sur le tamis...	2,827
3°. Quantité de minerai traité.....	3,061

Ce minerai, traité de la manière déjà décrite, a donné, dans un four de 8 centimètres de diamètre, en deux fois :

	Poids.	Platine obtenu.	Rendement.
	kil	kil	
1°. Parties fines.....	0,234	0,133,7	57,1
2°. Parties grossières.	2,827(1)	2,606,0	92,2
	3,061	2,739,7	

La quantité moyenne du platine, ainsi obtenue, est de 89,5 pour 100.

Seconde opération. — Minerai de Colombie, appartenant à M. Mathey.

On a partagé ce minerai en trois portions par le crible et on a obtenu :

	Poids.	Platine produit.	Rendement.
	kil	kil	
Portions fines séparées par le tamis de soie...........	0,098,8	0,055	55,7 p. 100.
Portions moyennes séparées par un tamis grossier....	1,270,0	1,161	91,4
Pépites, dont quelques-unes assez grosses..........	0,180,0	0,160	88,9
	1,548,8	1,376	88,9 moyen.

Après une seconde fusion, le lingot avait perdu 11 grammes, ce qui a porté le rendement définitif à 88,1 pour 100.

Ce minerai contenait une très-grande quantité de palladium qui, déterminée par l'analyse, s'est élevée à 1,48 pour 100.

(1) La quantité d'oxygène absorbé, pour le traitement de ces 2,827, a été de 1,050 litre ou 371 pour 1 kilogramme de minerai.

M. le colonel de Rachette a bien voulu mettre à notre disposition une pépite de 110 grammes de platine russe (1), que nous avons fondue et qui a donné 96gr,5 d'un platine extrêment mou, soit 88 pour 100.

§ IV. — *Préparation d'alliages en proportions variées.*

La méthode que nous venons d'indiquer nous permettra de produire des alliages ternaires dans des proportions à peu près quelconques, soit en mélangeant convenablement des minerais de compositions diverses, soit en mélangeant à des minerais connus des osmiures d'iridium ou des résidus dont la composition a été déjà donnée. La fusion s'opère de la même manière : elle est cependant un peu plus longue à cause de la quantité d'osmium plus considérable qu'il faut oxyder et de la fusibilité un peu moindre de l'alliage. Il faut également un affinage plus parfait que pour le platine pur quand on veut avoir des matières en même temps très-riches en iridium et suffisamment malléables.

Nous avons fait un grand nombre d'essais, mais sur de petites quantités de matière, pour nous rendre compte de la proportion des matières riches en iridium et en rhodium, que nous avions en petite quantité à notre disposition, quand il y a quelques années nous avons commencé ce travail. Depuis nous avons pensé que des essais en grand de ces méthodes qui nous sont impossibles, à cause de la difficulté avec laquelle on se procure les matières premières en quantités suffisantes, devront seuls mériter une entière confiance. Ces essais devront porter sur la limite à laquelle il faut s'arrêter dans le mélange de l'iridium au platine, pour avoir un alliage malléable et maniable. Nous donnerons quel-

(1) M. le colonel de Rachette, à qui nous devons un grand nombre de renseignements très-intéressants sur l'exploitation du platine en Russie, nous avait donné pour nos essais un échantillon très-rare et d'une grande valeur, une pépite de platine de plus de 200 grammes. Nous n'avons pas eu le courage de la fondre et nous l'avons déposée dans la collection de minéralogie de l'Ecole des Mines.

ques nombres pour servir de guides dans des essais de ce genre.

Essais relatifs à l'iridium pur. — Nous avons à du minerai russe très-peu riche en rhodium mélangé en proportions variées des osmiures pulvérisés par le zinc et grillés, pour en enlever la plus grande partie de l'osmium, et nous avons fondu le tout en présence d'un grand excès de chaux pulvérisée. La matière affinée était essayée au marteau, et nous avons vu qu'on pouvait obtenir ainsi des alliages très-durs, mais très-malléables, contenant jusqu'à 15 pour 100 d'iridium de plus que n'en renfermait déjà le minerai.

Un autre essai a été fait avec de l'osmiure grillé et du platine parfaitement pur. Nous avons obtenu ainsi un alliage contenant :

Platine	78,7
Iridium	21,3
	100,0

d'une excellente qualité, presque inattaquable par l'eau régale, en même temps rigide et malléable.

Plus on diminue la quantité d'iridium, plus l'alliage prend de douceur, et on obtient des propriétés excellentes d'une matière qui renferme de 10 à 15 pour 100 d'iridium. Les vases fabriqués avec ces matières ont bien plus de résistance aux réactifs et au feu ; ils fondent moins facilement que le platine, ils sont plus rigides et moins faciles à déformer.

Essais relatifs au rhodium et à l'iridium mélangés. — Certains osmiures d'iridium contenant de grandes quantités de rhodium, nous avons pensé qu'on pourrait les utiliser en les incorporant dans les alliages. Ils ont donné de bons résultats, ainsi que le prouve un échantillon fait avec du platine pur et un mélange d'iridium et de rhodium extrait des résidus précipités. Nous avons ajouté du platine à ce mélange jusqu'à ce que l'alliage devînt très-ductile. Il avait alors la composition :

Platine	75,4
Rhodium	5,0
Iridium	19,6
	100,0

Mode de préparation de ces alliages. — Rien de plus facile que cette préparation. Il suffira d'ajouter à du minerai de platine, de composition connue, une quantité d'osmiure d'iridium grillé telle, qu'on obtienne après fusion et affinage un métal d'une ductilité et d'une dureté convenables. Ces fusions se feront de la même manière que dans le traitement du minerai que nous avons déjà décrit. Quand les osmiures se grilleront mal, on pourra les traiter d'abord par le zinc et évaporer le zinc par la chaleur ou le dissoudre dans l'acide muriatique. Le grillage s'effectuera alors avec une facilité remarquable, dans des appareils faciles à imaginer, par exemple des moufles communiquant par un tuyau de poterie avec une cheminée tirant bien. Rien n'empêchera de condenser l'osmium dans de l'ammoniaque placée sur le trajet de l'air chargé de vapeurs osmiques. Mais la plupart du temps il vaudra mieux le perdre dans l'air. Le résidu du grillage lavé à l'acide muriatique ne contiendra plus que du rhodium, de l'iridium et des traces de zinc qui ne gênent en rien les opérations qui suivent. On le calcinera fortement dans un creuset recouvert de charbon pour lui donner de la compacité et lui permettre de résister à la violence du courant gazeux qui alimente les fours en chaux.

Nous avons trouvé dans tous les Traités de Chimie et les traditions des fabricants de platine, l'opinion bien arrêtée que l'iridium nuisait à la qualité du platine. Nous-mêmes, au début de ce travail, nous partagions cette erreur. C'est seulement il y a quelques années, qu'en fondant directement des minerais très-riches en iridium, nous nous sommes aperçus, dans les produits de la fusion, de la bonté de ces alliages que nous obtenions ainsi. Difficiles à dis-

soudre, ils précipitaient en rouge violacé foncé par le sel ammoniac. Cette circonstance nous a mis sur la voie de ces recherches nouvelles, dont les résultats, nous l'espérons, ne resteront pas sans application. Déjà ces alliages sont dans le commerce et nous espérons qu'ils y seront utilisés.

Résumé et Conclusion.

Les usages du platine, fort restreints aujourd'hui, tendront à se généraliser quand le prix de ce métal aura diminué notablement. Ce résultat peut être obtenu par l'exploitation régulière et suffisante des gisements connus, soit dans l'Oural, soit dans les pays aurifères. Il sera nécessaire alors d'avoir un mode de traitement plus expéditif et plus pratique que le mode de traitement adopté aujourd'hui. C'est pour cela que nous proposons une métallurgie entièrement nouvelle pour le platine.

Nous avons donné un système complet pour utiliser les résidus de platine jusqu'ici restés sans emploi, en proposant un nouveau système d'alliage des métaux du platine et tout un mode de traitement de ces alliages insolubles dans l'eau régale; leur révivification exigera nécessairement l'emploi des méthodes par voie sèche.

Pour faciliter le travail relatif à cette nouvelle métallurgie et à ces alliages, nous avons donné l'analyse de tous les minerais de platine, de tous les résidus de fabrication actuelle et de tous les osmiures d'iridium connus ou plutôt qui sont arrivés à notre connaissance.

Nous espérons que nous aurons ainsi fait faire un progrès à l'industrie d'un métal qui rend à la science et à la chimie des services si directs et si importants.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Nouvelles remarques sur les radicaux organométalliques; par M. G.-B Buckton (1).

Dans un Mémoire antérieur (2) M. Buckton a décrit divers composés organométalliques qu'il a obtenus par l'action du zinc-éthyle sur quelques chlorures. Le zinc-éthyle se prête en effet, comme M. Frankland l'a fait observer le premier, aux doubles décompositions.

Ainsi, en faisant réagir le zinc-éthyle sur le chlorure de plomb, M. Buckton a obtenu le plombodiéthyle (plumbic diethyl) Pb $(C^4H^5)^2$. L'action du même radical sur les chlorures de mercure donne lieu au mercuréthyle HgC^4H^5 selon les équations :

$$C^4H^5Zn + HgCl = C^4H^5Hg + ZnCl,$$
$$C^4H^5Zn + Hg^2Cl = C^4H^5Hg + ZnCl + Hg.$$

Le mercuréthyle constitue un liquide dense, inodore, bouillant entre 158 et 160 degrés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et possédant une densité de 2,444.

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 685; 10 mars 1859.

(2) *Proceedings of the Royal Society*, tome IX, page 309, et *Chemical Gazette*, n° 385, page 415; novembre 1858.

En faisant réagir le zinc-éthyle sur l'iodure de stannéthyle M. Buckton a obtenu le stannodiéthyle que M. Frankland a décrit de son côté (*voir* page 350).

A ces faits concernant les radicaux organométalliques renfermant du mercure, de l'étain et du plomb, l'auteur ajoute aujourd'hui les observations suivantes :

Mercuréthyle (mercuric ethyl). — Lorsqu'on chauffe doucement ce composé avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrure d'éthyle et il se forme un composé de mercuroséthyle (mercurous ethyl). Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{4\,(Hg\,C^4\,H^5)}_{\text{Mercuréthyle}} + 2\,HS\,O^4 = \underbrace{Hg^4\,(C^4\,H^5)^2\,S^2\,O^8}_{\text{Sulfate de mercuroséthyle}} + 2\,\underbrace{(C^4\,H^5\,H)}_{\text{Hydrure d'éthyle.}}$$

Le mercuréthyle s'enflamme dans une atmosphère de chlore et est presque entièrement détruit. Lorsqu'on le mélange lentement sous l'eau avec de l'iode ou avec du brome, il se forme de l'iodure ou du bromure d'éthyle et de l'iodure ou du bromure de mercuroséthyle, selon l'équation :

$$\underbrace{2\,(Hg\,C^4\,H^5)}_{\text{Mercuréthyle}} + 2\,Br = \underbrace{Hg^2\,C^4\,H^5\,Br}_{\text{Bromure de mercuroséthyle}} + C^4\,H^5\,Br.$$

Par des considérations relatives à la densité de vapeur du mercuréthyle et du mercurométhyle, on est conduit à admettre que les formules des radicaux organométalliques appartenant à ce groupe doivent être doublées.

Dans tous les radicaux appartenant à la même classe que le zinc-éthyle, le caractère électronégatif du groupe $C^{2n}\,H^{2n+1}$ semble nettement indiqué.

Le sodium décompose lentement à la température ordinaire le mercuréthyle en formant une masse grise spongieuse, spontanément inflammable et explosible. Lorsqu'on chauffe doucement le mélange de sodium et de mercuré-

thyle, il se dégage des torrents de gaz, mélange d'éthylène et d'hydrure d'éthyle.

Stannodiéthyle (stannic diethyl). De même que le mercuréthyle, le stannodiéthyle perd 1 équivalent d'éthyle lorsqu'on le fait digérer avec des acides concentrés. Avec l'acide chlorhydrique l'action est lente, mais il se forme finalement un chlorure de stannéthyle SnC^4H^5Cl. Ce sel forme des cristaux fins et durs, solubles dans l'eau et presque inodores lorsqu'ils sont purs. Sa formation est précédée de celle d'un corps oléagineux doué d'une odeur très-pénétrante (1).

La solution du chlorure solide donne avec la potasse un précipité blanc qui constitue l'oxyde de stannéthyle.

L'oxyde correspondant au chlorure oléagineux est soluble dans la potasse; mais comme l'oxyde de stannéthyle (2) n'est pas altéré par cet alcali, on peut séparer facilement les deux corps par distillation. L'oxyde soluble passe avec la vapeur d'eau et se condense sous la forme d'un corps oléagineux extrêmement caustique et doué d'une odeur pénétrante. L'eau dissout ce corps médiocrement; le sel marin le précipite de nouveau de la solution. A l'état anhydre il forme une masse cristalline. Avec les acides il forme des sels définis, doués d'une odeur pénétrante; avec les acides chlorhydrique et iodhydrique il donne des corps incristallisables et insolubles dans l'eau; avec l'acide sulfurique des cristaux fins et incolores renfermant :

$$Sn^2C^{12}H^{15}SO^4 \quad \text{ou} \quad Sn^2(C^4H^5)^3SO^4.$$

(1) Ce composé ne serait-il pas le chlorure de sesquistannéthyle formé en vertu de la réaction suivante :

$$2[Sn(C^4H^5)^2] + HCl = C^4H^5H + Sn^2(C^4H^5)^3Cl.$$

(A. W.)

(2) Il s'agit ici de l'oxyde de sesquistannéthyle de M. Cahours. L'auteur ne le dit pas, mais cela résulte évidemment des détails qu'il donne dans la suite de son Mémoire. (A. W.)

On peut appeler ce corps sulfate de distannotriéthyle (distannic triethyl).

Le bichlorure d'étain donne avec le stannodiéthyle un corps oléagineux principalement formé de chlorure de distannotriéthyle.

L'iodure de distannotriéthyle doit se rencontrer parmi les produits de l'action de l'étain sur l'iodure d'éthyle. Il est probablement identique avec ce corps oléagineux mentionné par MM. Cahours et Riche comme possédant une odeur de moutarde. Ces composés doivent être considérés comme identiques avec ceux décrits par M. Lœwig sous le nom impropre de « composés de méthylostannéthyle. »

L'action du zinc-éthyle sur les chlorures d'étain peut être représentée par les équations suivantes :

I. $2\,ZnC^4H^5 + SnCl^2 = Sn(C^4H^5)^2 + 2\,ZnCl$,

II. $3\,ZnC^4H^5 + 2\,SnCl^2 = Sn^2(C^4H^5)^3Cl + 3\,ZnCl$,

III. $ZnC^4H^5 + SnCl^2 = SnC^4H^5Cl + ZnCl$,

IV. $2\,ZnC^4H^5 + SnCl = \underbrace{SnC^4H^5 + ZnC^4H^5}_{\text{Composé double?}} + ZnCl$.

On suppose que les chlorures d'étain sont ajoutés au zinc-éthyle.

Plombodiéthyle (plumbic diethyl). — Il est difficile d'obtenir à l'état de pureté ce radical organométallique qui se forme par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de plomb :

$$2\,PbCl + 2\,ZnC^4H^5 = 2\,ZnCl + Pb(C^4H^5)^2 + Pb.$$

On réussit à séparer le radical plombique du produit de la réaction en distillant la matière dans le vide ou du moins à une faible pression.

Le composé $Pb(C^4H^5)^2$ passe sans altération. C'est un liquide limpide, incolore, possédant une densité de 1,62. Il brûle avec une flamme orangée teintée de vert pâle et dégage en brûlant beaucoup d'oxyde de plomb.

Sous l'influence du gaz chlorhydrique il se convertit en hydrure d'éthyle et en chlorure de diplombosesquiéthyle :

$$2[Pb(C^4H^5)^2] + HCl = Pb^2(C^4H^5)^3Cl + C^4H^5H.$$

Ce chlorure cristallise en longues aiguilles fusibles à une douce chaleur et s'enflammant ensuite.

L'oxyde de diplombotriéthyle peut être obtenu par l'action de la potasse concentrée sur un sel correspondant ou par l'action de l'oxyde d'argent sur une solution du chlorure.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à une solution chaude de ce chlorure, on obtient un abondant dépôt d'aiguilles asbestiformes qui constituent le sulfate de diplombotriéthyle :

$$Pb^2(C^4H^5)^3SO^4.$$

Tous les sels de cette base sesquiéthylée sont volatils et leur vapeur attaque fortement les yeux et la muqueuse du gosier.

Observations sur le chrome; par M. Fr. Wœhler (1).

Chrome métallique. — On peut se procurer facilement du chrome métallique en réduisant le chlorure violet par le zinc fondant. On opère ainsi qu'il suit :

On mélange 1 partie de chlorure de chrome avec 2 parties de chlorure double de potassium et de sodium (7 parties de Na Gl et 9 parties de K Gl), on introduit ce mélange dans un creuset ordinaire, on le tasse et on dispose

(1) *Nachrichten von der G. A. Universität und der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.* (Juillet 1859.)

par-dessus 2 parties de zinc en grenaille, que l'on recouvre d'une couche du flux précédent. On chauffe ensuite le creuset graduellement jusqu'à ce que la masse soit devenue incandescente et soit entrée en fusion. Dès qu'on entend un bruissement provenant de l'ébullition du zinc et qu'on aperçoit une flamme verte en enlevant un moment le couvercle du creuset, on diminue l'intensité du feu et on maintient la masse en fusion pendant dix minutes encore. On enlève ensuite le creuset, on lui imprime quelques légères secousses, pour rassembler le métal, et on le laisse refroidir.

Après l'avoir brisé, on trouve sous une scorie verte un culot de zinc bien fondu. Celui-ci, bien nettoyé avec de l'eau, offre une surface miroitante. Cet effet est dû à de petits cristaux de chrome. Pour séparer ce métal, on dissout le zinc dans l'acide nitrique : le chrome reste sous la forme d'une poudre grise cristalline. Pour le purifier, on le chauffe avec de l'acide nitrique et on le lave soigneusement. En employant 30 grammes de chlorure violet, on a obtenu dans un essai 6 grammes et dans un autre 7 grammes de chrome.

Le chrome ainsi préparé constitue une poudre grise, cristalline et brillante. Sous le microscope cette poudre apparaît en agglomérations cristallines offrant la forme d'un sapin (*tannenbaumförmige Krystall-Aggregate*) et montrant quelques rhomboèdres très-aigus, d'un grand éclat et de la couleur de l'étain.

La densité du chrome a été trouvée de 6,81 à 20 degrés centigrades.

Chauffé à l'air, ce métal prend une teinte jaune et bleue comme l'acier, sans brûler. Peu à peu il se recouvre d'une couche mince d'oxyde vert ; mais l'oxydation est incomplète. Lorsqu'on le projette dans la flamme d'une lampe à alcool alimentée par un jet d'oxygène, il brûle en lançant

des étincelles, mais moins vivement que le fer. Projeté sur du chlorate de potasse en fusion, il brûle avec une vive lumière blanche, en formant du chromate de potasse. Le salpêtre fondu l'oxyde avec facilité, mais sans apparition de lumière. Le carbonate de soude fondu est sans action sur le chrome.

L'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement d'hydrogène et formation de chlorure bleu. L'acide sulfurique étendu n'attaque pas le chrome à froid; mais lorsqu'on chauffe doucement, il se manifeste une vive action. Le métal qui reste possède, après le lavage, la propriété d'être attaqué à froid, par l'acide sulfurique très-étendu. L'acide nitrique est sans action sur le chrome, même à la température de l'ebullition.

Chauffé dans le chlore, ce métal se transforme avec une vive incandescence en chlorure violet.

Lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'acide carbonique entraînant de la vapeur d'eau, il se transforme, à la surface, en oxyde vert.

Le chrome qui a été employé pour ces expériences s'est montré parfaitement exempt de zinc.

Dans un essai de préparation du chrome où l'on avait remplacé le zinc par le cadmium, le mélange, au moment d'entrer en fusion, s'est décomposé avec explosion.

Avec le magnésium, la réduction s'accomplit tranquillement, mais ce métal ne présente aucun avantage sur le zinc.

Lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de chlorure de chrome violet, on peut opérer de la manière suivante :

Le mélange d'oxyde de chrome, de charbon et d'empois, est façonné en petites masses arrondies; celles-ci sont calcinées dans un creuset couvert, et introduites après le refroidissement dans un creuset dont le fond est percé; on engage dans cette ouverture et on fixe avec du ciment un bout

de tube de porcelaine étroit et long de 12 centimètres; sur l'extrémité supérieure de ce tube, qui dépasse à peine le fond du creuset, on renverse un petit creuset qui sert de couvercle. Dans l'ouverture du grand creuset, dans lequel on a introduit le mélange, on lute ensuite un autre creuset renversé et dont le fond est percé d'un trou destiné à donner passage à l'oxyde de carbone. Ces creusets étant placés sur la grille d'un fourneau à vent ordinaire, on met l'extrémité inférieure du tube de porcelaine en communication avec un appareil de chlore sec, et puis on porte le creuset inférieur au rouge dans une atmosphère de ce gaz. On règle le feu de telle manière que le chlorure de chrome se condense dans le creuset supérieur qui sert de récipient et qui doit être porté à peine au rouge sombre. Comme le chlorure de chrome se transforme en oxyde lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, il est important de laisser refroidir l'appareil dans un courant de chlore. Le chlorure violet obtenu doit être lavé à l'eau, car il renferme du chlorure d'aluminium provenant du creuset. Dans le cas où le courant de chlore n'a pas été assez rapide, le sesquichlorure obtenu renferme du protochlorure qui, lorsqu'on traite par l'eau, détermine la solution d'une quantité considérable de chlorure violet que l'on perd ainsi.

Oxyde de chrome magnétique. — M. Neger ayant préparé de l'oxyde de chrome cristallisé par la méthode que j'ai indiquée (calcination de la vapeur de l'acichlorure rouge), et ayant détaché les croûtes cristallines de l'oxyde des parois du tube, à l'aide d'un couteau accidentellement aimanté, a observé que certaines parties de cet oxyde étaient magnétiques. Cette propriété n'était point due à du fer mélangé. L'oxyde de chrome en était parfaitement exempt. Il était donc probable que cet oxyde magnétique constituait un composé analogue à l'oxyde de fer magnétique, un vrai oxyde chromoso-chromique. On sait d'ailleurs

qu'un tel oxyde a été préparé par M. Bunsen, par l'électrolyse du protochlorure de chrome, et par M. Peligot, à l'état d'hydrate très-altérable.

Dans les essais qui ont été tentés pour résoudre cette question, on s'est assuré d'abord que l'oxyde de chrome magnétique prend naissance par la décomposition des vapeurs d'acichlorure au rouge sombre. Au rouge blanc, il ne se forme que du sesquioxyde bien cristallisé, mais non magnétique.

L'oxyde de chrome magnétique forme des croûtes non cristallines, d'un noir mat à la surface extérieure, brillantes du côté du verre. Il donne une poudre noire; en couche très-mince sur le verre, il est translucide et brun, tandis que l'oxyde de chrome cristallisé est vert dans les mêmes circonstances. Il est vivement attiré par l'aimant et des croûtes entières montrent même une faible polarité. Calciné à l'air, il devient verdâtre, sans incandescence, et perd ses propriétés magnétiques.

Chauffé dans un courant de chlore sec, il donne une petite quantité d'acichlorure et perd également ses propriétés magnétiques.

Lorsque, par la calcination à l'air, il se convertit en oxyde vert, il perd environ 3,5 pour 100 de son poids.

Dans un essai, une portion d'oxyde magnétique a éprouvé une perte de 5,4 pour 100. Mais cet oxyde renfermait une petite quantité d'acide chromique. Celui-ci ayant été enlevé par l'ammoniaque, l'oxyde, séché de nouveau, a été chauffé dans un courant d'hydrogène. Il s'est formé de l'eau, et l'oxyde a perdu ainsi 3,5 pour 100 de son poids d'oxygène, et est devenu verdâtre et non magnétique.

Il résulte de ces essais que l'oxyde de chrome magnétique ne saurait être de l'oxyde chromoso-chromique à l'état de pureté. Il est probable, néanmoins, qu'il renferme cet oxyde, mais à l'état de mélange avec un oxyde plus élevé, peut-être le bioxyde de chrome brun noir, CrO^2.

En supposant que la composition de l'oxyde magnétique

fût représentée par la formule

$$(Cr\,O + Cr^2O^3) + 3\,Cr\,O^2,$$

il devrait perdre par la calcination 1 atome d'oxygène, c'est-à-dire 3,33 pour 100 de son poids. Cette donnée s'accorde avec l'expérience. Mais il est plus probable que l'oxyde brun y existe à l'état de simple mélange et en quantité variable suivant la température; il faut remarquer en outre qu'il est difficile que ce mélange ne renferme pas aussi une petite quantité de sesquioxyde de chrome.

Sur la substance amyloïde de l'économie animale; par M. Schmidt (1).

Les corpuscules amyloïdes, dont M. Virchow a signalé l'existence dans divers tissus de l'économie, n'ont pas encore été étudiés sous le rapport de la constitution chimique. La teinte violette qu'ils prennent, sous l'influence de l'iode et de l'acide sulfurique (1), peut servir à les distinguer d'autres éléments morphologiques, mais ce n'est que par l'analyse élémentaire et par la transformation en glucose, qu'on peut les caractériser comme appartenant à la classe des hydrates de charbon.

La substance du plexus choroïdien, très-riche en corpuscules amyloïdes, n'a donné aucune trace de sucre lorsqu'on l'a traitée par l'acide sulfurique.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 250 (nouvelle série, tome XXXIV); mai 1859.

(2) Les granules d'amidon, décrits par M. Carter (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 358), se colorent en bleu par la seule action de la teinture d'iode. On peut donc se demander s'ils ne diffèrent point des corpuscules amyloïdes de M. Virchow. Il nous semble d'ailleurs que l'analyse élémentaire ne peut être d'aucun secours, lorsqu'il s'agit d'établir la composition d'une substance disséminée et comme noyée au milieu d'une masse de matières albuminoïdes insolubles et dont il est impossible de la séparer. (A. W.)

De même, une rate humaine, dégénérée et très-riche en corpuscules amyloïdes, n'a pas donné la moindre trace de glucose lorsqu'on l'a traitée par l'acide sulfurique. D'autre part, une partie de cette rate, réduite en pulpe, a été épuisée par l'alcool et par l'éther : il est resté une substance qui, déduction faite des matières minérales, renfermait 15,56 pour 100 d'azote. Les matières albuminoïdes n'en renferment pas davantage. Si elles avaient été mélangées d'une quantité notable d'une manière amylacée, ce mélange aurait dû déprimer le chiffre de l'azote. L'auteur conclut de ces faits, que la substance amyloïde animale ne constitue point un hydrate de charbon voisin de la cellulose, mais une matière albuminoïde riche en azote.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LVI. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

ERRATA.

(Tome LV.)

Page 419 dans l'équation *au lieu de* C^2H^3ClO *lisez* C^2H^5ClO

Page 422, 7e ligne en remontant *au lieu de* $\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O^2$ *lisez* $\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}$ (

au lieu de $\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ *lisez* $\left\{\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$.

Page 438, ligne 14, *au lieu de* $\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2O^4 \end{matrix}\right\} O^2$, *lisez* $\left\{\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2O^2 \end{matrix}\right\} O^2$.

Page 485, ligne 2 en remontant, *au lieu de* d'une densité de 1,81, *li*
d'une densité de 1,51.

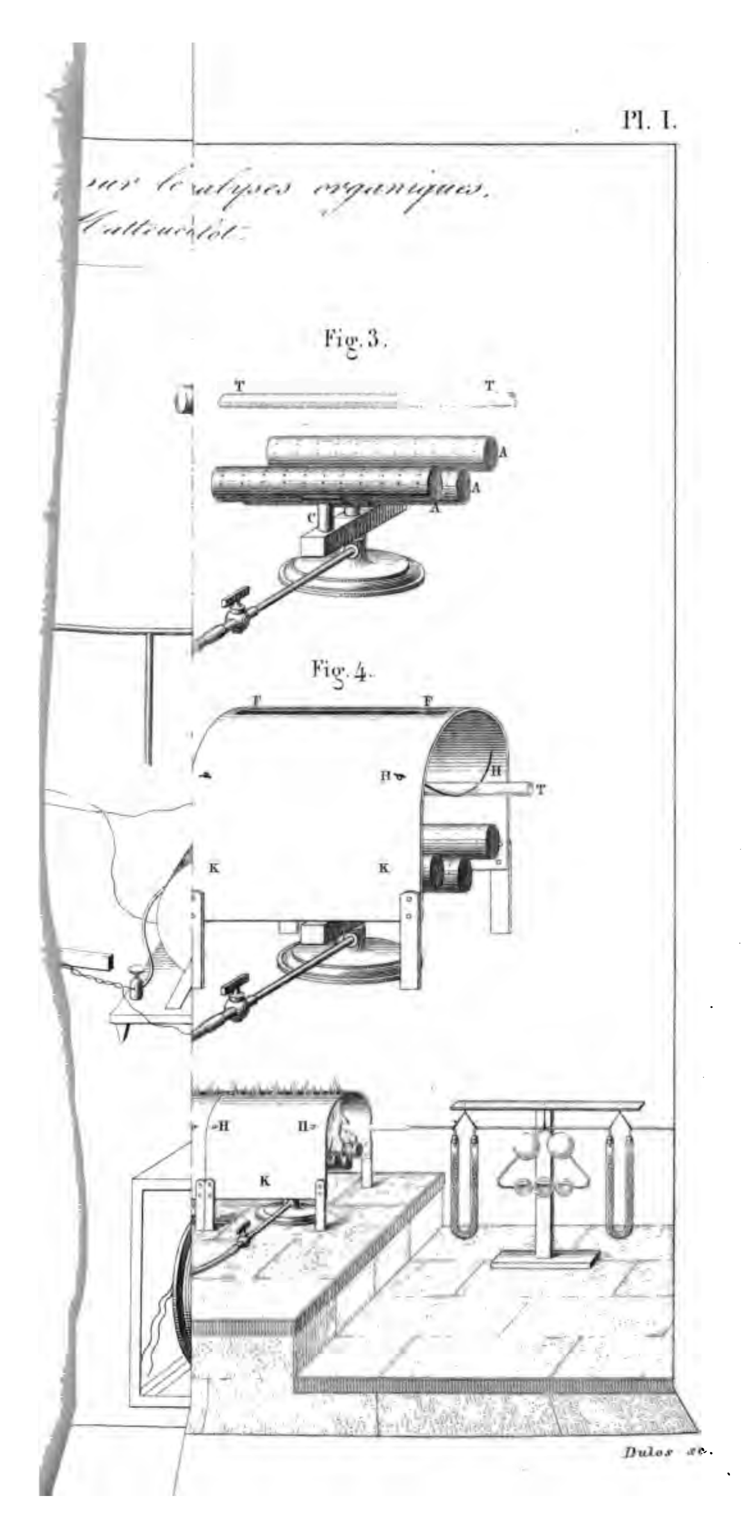
(Tome LVI.)

Page 33, ligne 8, *au lieu de* 170 degrés *lisez* 184 degrés.
Page 37, ligne 8, *au lieu de* 140 degrés *lisez* 157 degrés.
Page 112, ligne 3 en remontant, *au lieu de* gaz fluorhydrique, *lisez* (
fluosilicique.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-SIXIÈME.

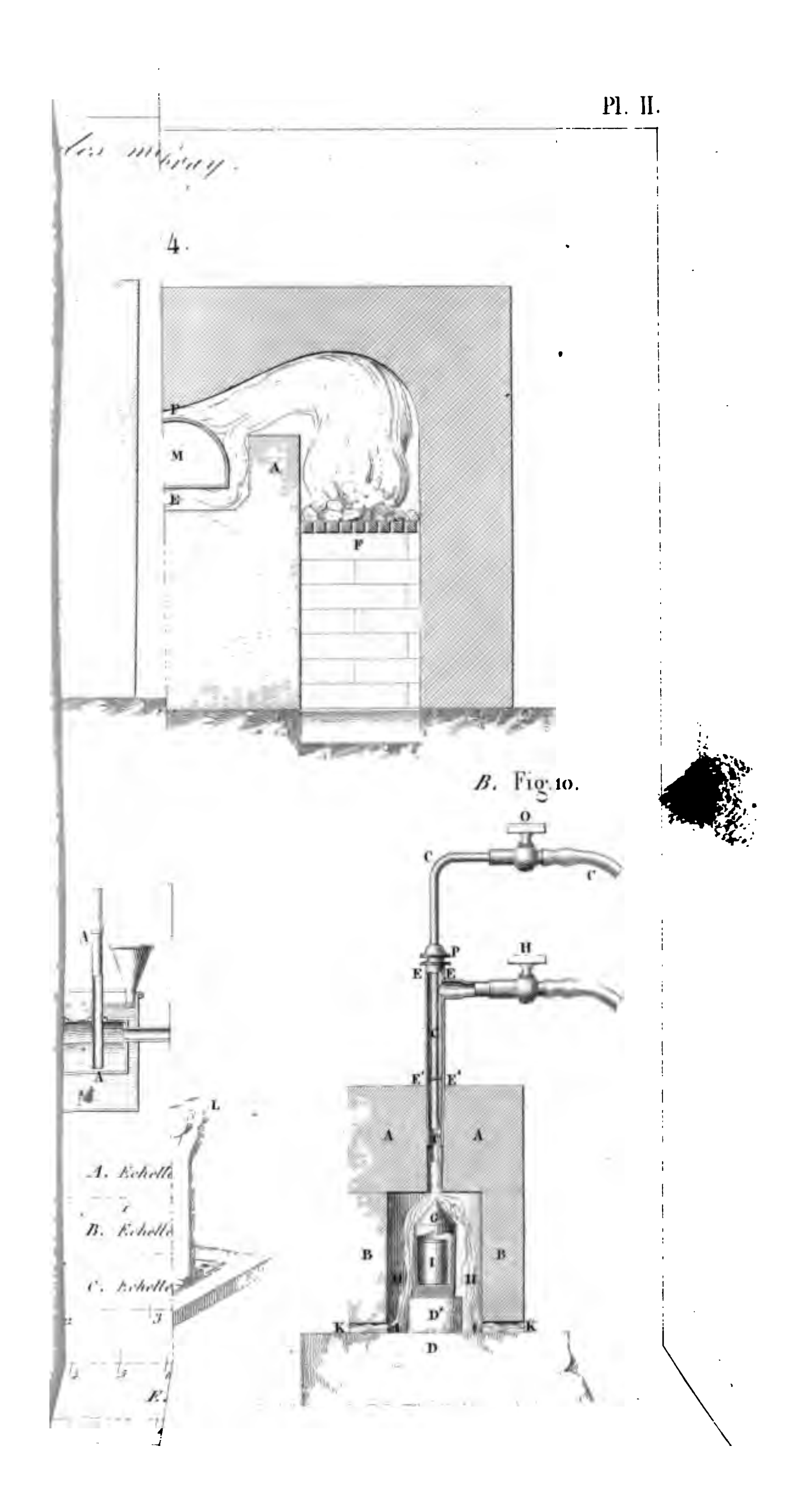
PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Pl. I.



...sur le ...alyses organiques.
...Mattencdot.
Fig. 3.
T
T
A
A
A
C
Fig. 4.
T
F
H
H
T
K
K
H
H
K
Dulos sc.





4.
P
M
A
E
F
B. Fig. 10.
O
C
C
H
P
E
E
E'
E'
A
A
G
B
B
I
H
H
D'
K
K
D
L
A
A
A. Echell
B. Echell
C. Echelle
3



